

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
ФГБОУ ВО «Уральский государственный педагогический университет»  
Институт математики, физики, информатики и технологии  
Кафедра физики и математического моделирования

**Инновационные материалы: исследование жидких металлических  
стекол на основе алюминия**

Выпускная квалификационная работа

Квалификационная работа  
допущена к защите  
Зав. кафедрой

Исполнитель:  
Мороз Анастасия Игоревна,  
студентка группы ИТТ-1501

---

дата

---

подпись

---

подпись

Руководитель:  
Сидоров Валерий Евгеньевич,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

---

подпись

Екатеринбург, 2019

## Содержание

<b>Введение .....</b>	<b>3</b>
<b>Глава 1. Основные понятия .....</b>	<b>5</b>
1.1. Металлические стекла и их структура .....	5
1.2. Свойства металлических стекол .....	8
<b>Глава 2. Методы исследования металлических стекол .....</b>	<b>13</b>
2.1. Получение металлических стекол на основе алюминия.....	13
2.2. Теплофизические свойства металлических стекол .....	16
2.2.1. Плотность .....	17
2.2.2. Электросопротивление .....	20
<b>Глава 3. Анализ результатов экспериментальных исследований.....</b>	<b>27</b>
3.1. Результаты градуировочных опытов .....	27
3.2. Плотность сплавов Al-Ni-Co-PЗМ.....	30
3.3. Электросопротивление сплавов Al-Ni-Co-PЗМ.....	34
<b>Глава 4. Перспективы практического использования металлических стекол .....</b>	<b>37</b>
4.1. Практическое применение металлических стекол ( практическая значимость применения) .....	37
4.2. Оценка практического применения металлических стекол .....	42
4.3. Рекомендации по методике получения и исследования сплавов на основе алюминия.....	48
<b>Заключение .....</b>	<b>53</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>54</b>
<b>Приложение 1.....</b>	<b>60</b>

## Введение

Сплавы на основе алюминия, содержащие переходные (ПМ) и редкоземельные (РЗМ) металлы относятся к классу перспективных объектов современного материаловедения. Обусловлено это наличием у данных сплавов уникальных свойств. Например, сплавы, содержащие в качестве переходного металла – никель, имеют отличительные механические свойства, в частности, они характеризуются высоким показателем прочности на разрыв (до 1000 МПа) [1]. Наряду с этим, композиции, содержащие переходный металл – кобальт, демонстрируют высокую коррозионную стойкость [2].

Совокупность перечисленных выше свойств играет важную роль в современном технологическом производстве конструкционных и функциональных материалов.

Следует отметить, что указанные характеристики сплавов на основе алюминия проявляются преимущественно в нанокристаллическом (аморфном) состоянии. В 1960 году были предприняты первые попытки получения сплавов, не имеющих кристаллической структуры, методом быстрой закалки. В последние годы широко исследуются металлические стекла и частично – закристаллизованные аморфные сплавы на основе алюминия. Интерес к этим материалам обусловлен как их некристаллической структурой, так и хорошими прочностными характеристиками при малом удельном весе. Наиболее широко исследуемой группой таких стекол являются именно сплавы систем алюминий – ПМ – РЗМ [1]. Рассматриваемые объекты находят применение в качестве защитных покрытий, работающих в агрессивных средах и испытывающих высокие механические напряжения, а также рассматриваются как перспективные материалы для анодов в литиево-ионных аккумуляторах. В связи с этим тема нашей работы является **актуальной**, а исследование теплофизических свойств исходных сплавов позволит построить целостную картину

формирования нанокристаллического состояния и раскрыть особенности взаимосвязи кристаллического, жидкого и аморфного состояний.

**Объектом** исследования являлись сплавы Al-Ni-Co-PЗМ, содержащие 4 ат.% Ni, 4 ат.% Co (или 6% Ni и 2% Co) и 6 ат.% редкоземельного металла (Nd, Sm), в кристаллическом и жидком состояниях.

**Предмет** исследования: теплофизические структурно-чувствительные свойства (плотность, электросопротивление) сплавов Al-Ni-Co-PЗМ.

**Научная разработанность темы** подтверждается большим количеством публикаций, краткий обзор которых представлен в главе 1.

**Целью работы** было исследование структурно-чувствительных теплофизических свойств (плотности, электросопротивления) сплавов Al-Ni-Co-PЗМ для определения их особенностей в кристаллическом и жидком состояниях.

В соответствии с этим, решались следующие основные задачи:

1. Осуществить обзор литературы об особенностях получения металлических стекол и их стеклообразующей способности;
2. Подробно ознакомиться с методами измерения теплофизических свойств металлических расплавов (плотности и электросопротивления);
3. Измерить плотность и электросопротивление сплавов композиций  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{PЗМ}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{PЗМ}_6$  (PЗМ = Nd, Sm) и провести анализ полученных результатов;
4. Провести оценку практического использования металлических стекол на основе алюминия, сравнить методы защиты металлических покрытий;
5. Сформировать рекомендации по методике получения и исследования сплавов на основе алюминия.

**Структура работы:** выпускная квалификационная работа состоит из введения, 4 глав, списка цитируемой литературы и приложения. Она изложена на 60 страницах, содержит 17 рисунков, 1 таблицу. Список литературы включает 55 наименования.

## Глава 1. Основные понятия

### 1.1 Металлические стекла и их структура

Металлические материалы традиционно считаются кристаллическими по своей природе, обладая трансляционной симметрией, то есть составляющие их атомы располагаются периодически в трех измерениях.

Однако революция в концепции металлов произошла в 1960 году, когда Пол Дювез из Калифорнийского технологического института в Пасадене, штат Калифорния, синтезировал сплав Au - 25ат.% Si в стеклообразном состоянии со скоростью охлаждения близкой к миллиону градусов в секунду [3]. Эти высокие скорости кристаллизации были достигнуты путем выталкивания небольшой капли жидкого сплава на охлаждаемую медную подложку, чтобы жидкость могла застыть в виде тонкой фольги на поверхности подложки. Хороший термический контакт с подложкой обеспечивал быстрый отвод тепла через небольшую толщину получаемой фольги. В этом методе скорости затвердевания варьируются от  $10^4$  до  $10^7$  К/с в зависимости от толщины получаемого образца (фольги), материала подложки, типа расплава, а также от того, насколько хорош тепловой контакт между фольгой и подложкой. Характерная скорость затвердевания для фольги толщиной до 50 мкм составляет около  $10^6$  К/с.

Сплав Au-Si, быстро затвердевший в экспериментах Дювеза, не показал каких-либо кристаллических пиков на рентгенограмме. Вместо этого микрофотометрический след дифракционной картины Дебая – Шеррера из этого сплава показал пару довольно широких пиков, и профессор Дювез не был убежден, что это действительно аморфное состояние сплава, однако в дальнейшем истолковал это как свидетельство наличия некристаллической структуры в материале. Эта неоднозначность в интерпретации, вероятно, была обусловлена низкой термической стабильностью этого сплава, поскольку быстро затвердевший сплав Au - 25 ат.% Si полностью перешел в

неравновесное кристаллическое состояние через 24 часа при комнатной температуре. Подробный отчет об этом важном наблюдении и историческом развитии, приведшем к этому открытию, был изложен профессором Полом Дювезом в работе [4].

Металлические стекла, или аморфные металлы, это новые технологические сплавы, структура которых некристаллическая, атомы в которой занимают случайное расположение.

Исследования других сплавов, быстро затвердевающих из жидкого состояния со скоростью около  $10^5 - 10^6$  К/с, однозначно подтвердили, что эти сплавы действительно аморфны и не имеют кристаллической структуры. Аморфная природа закаленного материала была подтверждена просвечивающей электронной микроскопией и методом дифракции электронов, в дополнение к методу XRD (X-ray diffraction).

Несколько других современных методов также были использованы для доказательства аморфности металла позже. Поскольку эти аморфные материалы основаны на металлах, их называли металлическими стеклами. Со времени первого открытия металлического стекла в 1960 году множество сплавов различного состава были подготовлены в качестве металлических стекол [5,6].

**Металлические стекла** могут быть разделены по типу *металл-металлоид* или *металл-металл*. В типичном металл-металлоидном стекле атомы металла составляют около 80%, а металлоидные атомы (обычно В, С, Р и Si) около 20%. Атомы металла могут быть одного типа или комбинацией разных металлов, но общее количество атомов металла составляет около 80%. Аналогично, металлоидные атомы могут быть одного типа или комбинации разных металлоидных атомов, но их общее количество составляет около 20%.

Отметим существенную разницу между составами металлических стекол типа металл-металлоид и металл-металл. В то время как содержание металлоида обычно составляет около 20 ат.% в стеклах типа металл-

металлоид, то в остальных металлических стеклах такого композиционного ограничения не существует, второй металлический компонент может составлять от 9 до 10 ат.% или почти до 50 ат.%.

Термины некристаллический, аморфный или стеклообразный относятся к случайным расположениям атомов в твердых материалах, и поэтому эти термины используются взаимозаменяемо в литературе. Кроме того, некоторые исследователи называют тонкопленочные стеклообразные материалы аморфными, а объемные стеклообразные сплавы - только стеклами. Таким образом, несколько терминов были использованы для описания этих некристаллических материалов. Чтобы избежать двусмысленности и путаницы, мы хотели бы квалифицировать каждый из этих терминов для использования в нашей работе. «Некристаллический» является общим термином, используемым для описания любого твердого материала, который не обладает кристаллической структурой. Затем исследователи попытались провести различие между *стеклообразными* и *аморфными* материалами. Некристаллическое твердое вещество, образованное при непрерывном охлаждении из жидкого состояния, называется «стекло».

С другой стороны, некристаллический материал, полученный любым другим способом, например, осаждением из паровой фазы, упоминается как «аморфный» материал. Но следует помнить, что как стекла, так и аморфные твердые вещества являются некристаллическими. Так как данная работа посвящена изучению аморфных металлических сплавов на основе алюминия, полученных методом спиннингования на водоохлаждаемый медный барабан из жидкого состояния мы будем использовать термин «стекло» для описания этих материалов.

## 1.2. Свойства металлических стекол

Металлические стекла обладают множеством достоинств и целым набором уникальных физико-химических свойств. Кристаллические решетки обычных металлов и сплавов всегда содержат те или иные структурные дефекты, которые снижают их механические качества. В тоже время в металлических стеклах таких дефектов нет, поэтому они отличаются особой твердостью и прочностью. Наряду с этим некоторые металлические стекла сопротивляются коррозии даже лучше нержавеющей стали. Поэтому некоторые специалисты полагают, что эти материалы ожидают блестящее будущее.

Далее приведен краткий обзор физико-химических свойств металлических стекол.

*Механические свойства* материалов играют очень важную роль для практических приложений и, следовательно, их характеристика имеет решающее значение для их эксплуатации в человеческой деятельности. Металлические материалы традиционно имеют кристаллическую природу, и их механические свойства определяются природой и плотностью дислокаций, а также их способностью двигаться. Было также отмечено, что наличие дислокаций в кристаллах является причиной их высокой прочности и низкой пластичности. Поскольку металлические стекла имеют некристаллическую природу и не содержат дислокаций, исследователи предположили, что эти объекты могут демонстрировать одновременно высокую прочность и пластичность.

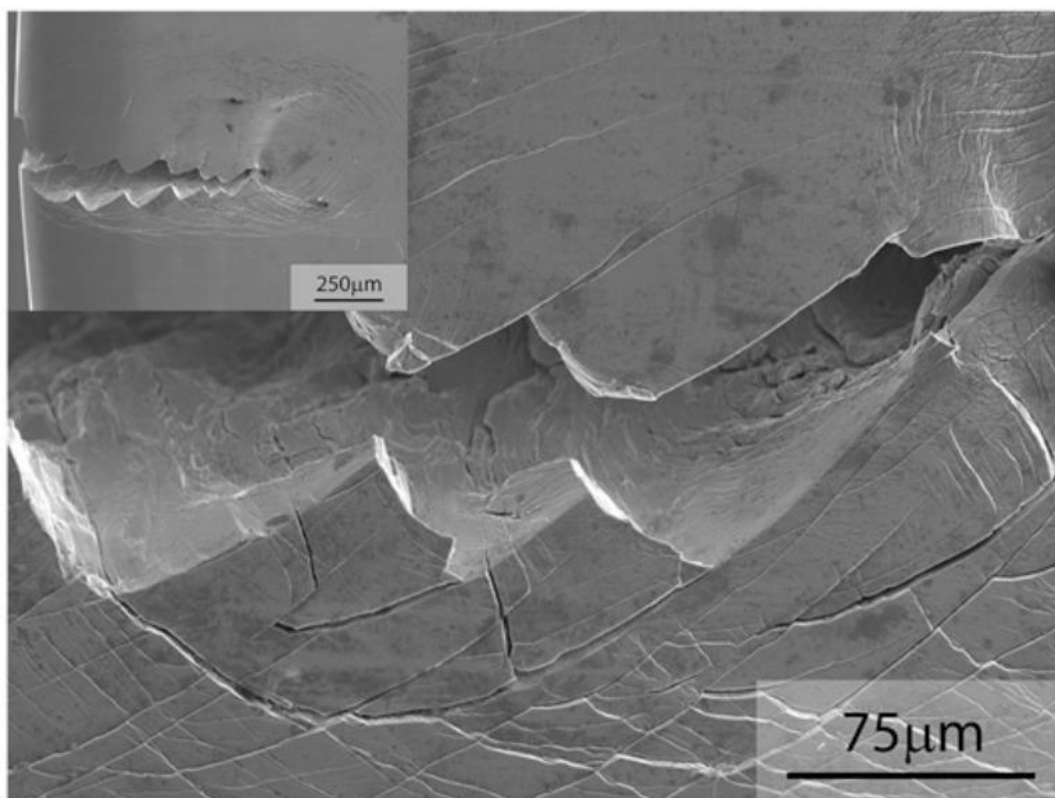
Хотя металлические стекла были синтезированы в виде тонких лент еще в 1960 году [3], изучение механических свойств этих новых материалов началось только в 1970-х годах с первой публикации по исследованию лент  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  [7]. Ленты толщиной около 15–50 мкм и шириной 0,05–0,5 мм были получены быстрым охлаждением сплава вдоль внутренней цилиндрической поверхности вращающегося барабана. С тех пор было опубликовано



множество исследовательских работ по стеклообразным материалам, полученным с помощью улучшенных методов затвердевания, которые позволили получить образцы, которые имеют поверхность без дефектов и однородное поперечное сечение. Существенный вклад был сделан в отношении исследования механических свойств, в частности механизмов деформации, критериев разрушения, прочности, пластичности и ударной вязкости, и они подробно описаны в работах [8–12]. Было показано, что металлические стекла обладают пределом прочности, превышающим 3 ГПа в некоторых системах металл – металлоид. Несмотря на то, что было предложено много разных теорий для понимания и объяснения механического поведения этих тонких лент, достоверность результатов была низкой из-за ограниченного размера образцов и, следовательно, плохо определяемого и плохо контролируемого напряженного состояния во время механических испытаний.

В рамках недавнего исследования, проведенного совместно учеными из Лаборатории Беркли и Калифорнийского технологического института, была исследована усталостная прочность объемных металлических стекол. Объемное металлическое стекло на основе палладия, подвергнутое усталостным нагрузкам, проявило себя ничуть не хуже, чем лучшие из композитных металлических стекол. Его усталостная прочность сравнима с этим показателем для широко используемых поликристаллических конструкционных металлов и сплавов, таких как сталь, алюминий и титан.

Под нагрузкой на поверхности палладиевого металлического стекла образуется полоса сдвига — локальная область значительной деформации, которая принимает ступенчатую форму (рис. 1). При этом по краям трещин, разделяющих «ступени», возникают такие же полосы сдвига, что притупляет вершины трещин и препятствует их дальнейшему распространению.



**Рис. 1.** Ступенчатая структура полос сдвига образца металлического стекла на основе палладия.

Палладий характеризуется высоким соотношением модулей объемного сжатия и сдвига, что скрадывает присущую стеклообразным материалам хрупкость, поскольку образование «многоуровневых» полос сдвига, препятствующих дальнейшему росту трещин, оказывается энергетически более выгодным, чем формирование крупных трещин, приводящих к быстрому разрушению образца. Вместе с высоким пределом выносливости материала эти механизмы значительно повышают усталостную прочность объемного металлического стекла на основе палладия.

До сих пор объемные металлические стекла имели один крупный недостаток – низкую пластичность. Они хорошо выдерживают изгибы и сжатия, но ломаются при растяжении. Профессор Д. Хоффман и его коллеги изобрели технологию изготовления объемных металлических стекол на основе сплавов титана, циркония, ниобия, меди и бериллия, которая

приводит к рождению материалов, не уступающих по прочности лучшим титановым и стальным сплавам [12].

**Теплофизические свойства** металлических стекол и исходных сплавов являются инструментом понимания формирования аморфного состояния. Исследование физических свойств металлических стекол на данный момент является ключевым вопросом, как для современных технологий, так и для науки в целом. Для успешной эксплуатации металлических стекол на основе алюминия и других распространённых в промышленности металлов, необходимо охарактеризовать их не только по структуре, но и по термостойкости и различным свойствам.

Измерение плотности и электрического сопротивления может очень помочь в понимании структурной релаксации и процессов кристаллизации, происходящих в этих метастабильных материалах.

На сегодняшний день нам не известно о систематических исследованиях структурно-чувствительных свойств (плотности, электросопротивления) сплавов, склонных к аморфизации. Некоторыми исследователями были предприняты попытки измерения этих свойств для тройных сплавов на основе алюминия Al-ПМ-РЗМ [13]. В рамках этого исследования, авторы показали незначительное увеличение плотности по сравнению с чистым алюминием и отсутствие линейной зависимости в области *solidus* – *liquidus*. Кроме того, было обнаружено, что сопротивление этих сплавов значительно возрастает по сравнению с чистым алюминием во всём температурном интервале от комнатной температуры до 1500 К.

**Коррозионные свойства** металлических стекол являются одними из основных с точки зрения практических применений этих объектов в промышленности. Металлические стекла более устойчивы в химически агрессивных средах. Они более коррозионно-стойки, чем поликристаллические металлы. Химические процессы особенно активно протекают на границах зерен и на поверхностях с повышенной энергией, например в местах выхода дислокаций или других дефектов. Поскольку в

металлических стеклообразных образцах отсутствуют границы зерен и дислокации в обычном смысле этого слова, они химически более инертны.

Исследования коррозионных свойств металлических стекол представляет собой большой интерес, так как всюду, где эксплуатируются данные материалы, есть вещества, которые взаимодействуют с их поверхностными слоями и разрушают эти слои.

На основе различных исследований была показана высокая коррозионная стойкость металлических стекол в растворе серной кислоты [14].

На основе вышеизложенных материалов обзора литературы нами был выбран объект нашего исследования – металлические стекла на основе алюминия. Эти объекты являются наиболее перспективными не только благодаря совокупности хороших механических и коррозионных свойств, но и из-за большого потенциала возможностей практического применения этих объектов.

## Глава 2. Методы исследования металлических стекол

### 2.1. Получение металлических стекол на основе алюминия

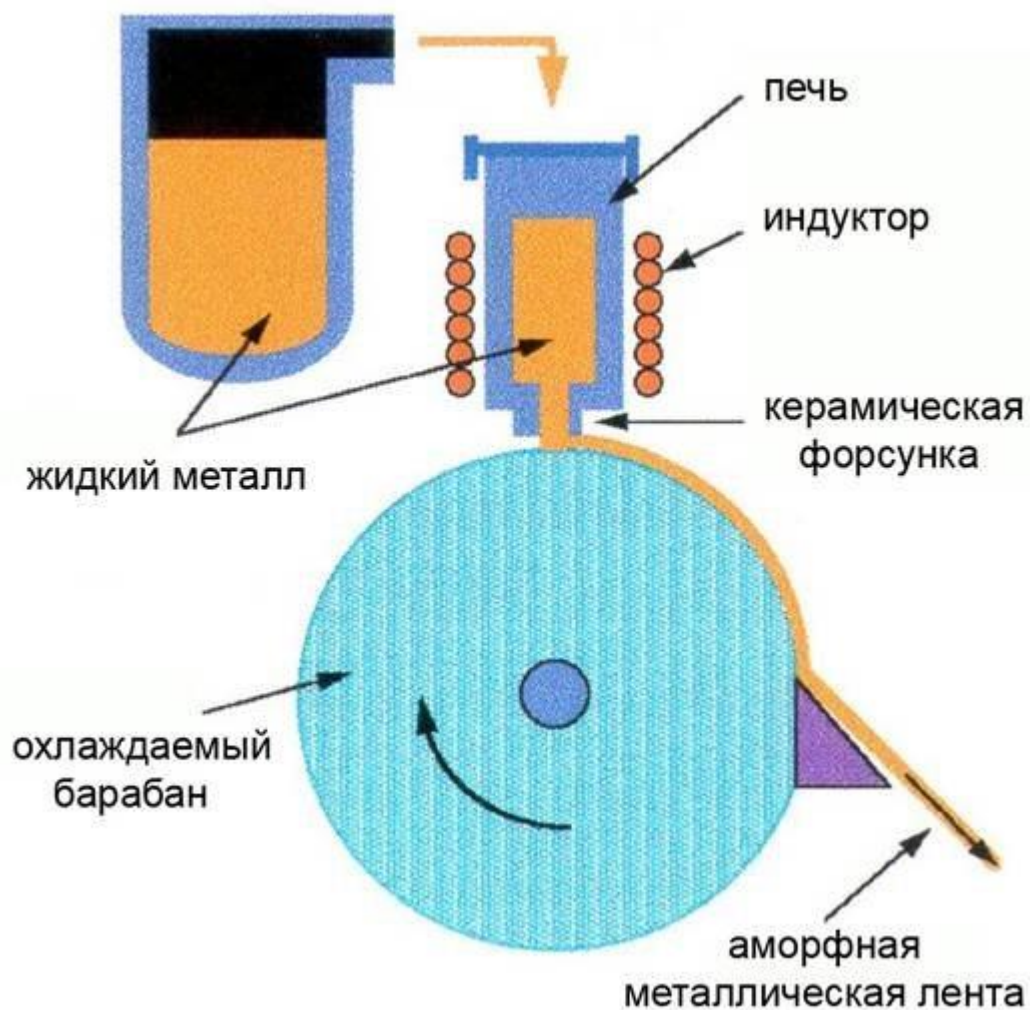
Существует большое разнообразие методов получения аморфных материалов, например: осаждение из расплава, механическая деформация, лазерная обработка, направленный взрыв, спиннингование.

Так как в нашей работе предметом исследования являются металлические стекла (объекты, полученные при быстрой закалке из расплава), нами был изучен и использован метод спиннингования для получения металлических стекол на основе алюминия (Al-Ni-Co-PЗМ).

#### *Метод спиннингования*

Данный метод представляет собой процесс получения тонких лент аморфных металлических сплавов с помощью сверхбыстрого (скорость превышает  $10^6 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$ ) охлаждения расплава на поверхности вращающегося барабана (рис.2).

Исследования аморфных сплавов показали, что их магнитные и механические свойства можно существенно улучшить, если с помощью кристаллизации создать в них нанокристаллическую структуру. Для кристаллизации ленту аморфного металлического сплава отжигают при контролируемой температуре. Для создания нанокристаллической структуры отжиг проводится так, чтобы возникало большое число центров кристаллизации, а скорость роста кристаллов была низкой.



**Рис. 2.** Схема метода спиннингования для получения металлических стекол и аморфных лент.

Скорости охлаждения при закалке расплава на быстровращающемся барабане холодильнике достигают  $10^6$  С/сек, что позволяет получать металлические материалы с аморфной или нанокристаллической структурой. Высокие скорости охлаждения могут приводить к образованию метастабильных фаз, которые сложно получить с использованием других, более равновесных методов. Для метода спиннингования из расплава разработана модель процесса, связывающая все технологические параметры с толщиной и скоростью охлаждения ленты [15]. Технологическими параметрами, определяющими качество ленты, являются: плотность, электропроводность и поверхностное натяжение расплава,

теплопроводность расплава, скорость вращения барабана, геометрические параметры сопла, зазор между барабаном и соплом, а также коэффициент теплопередачи системы расплав-барабан (зависит от материала барабана холодильника) [15]. В литературе тема получения композиционных материалов с использованием метода спиннингования из расплава освещена недостаточно, что может быть связано со сложностями оценки физических свойств гетерогенных расплавов. Наличие в расплаве металла твердых дисперсионных частиц приводит к существенному изменению значений электросопротивления, поверхностного натяжения, теплоемкости и других физических свойств расплава. Отсутствие достоверных данных о физических свойствах гетерогенных расплавов при температуре разлива существенно осложняет стабильное получение композиционных лент методом сверхбыстрой закалки расплава на вращающемся барабане-холодильнике. Однако, в работе [16] сообщается об успешном получении композиционного материала на основе  $\text{Ni}_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_8$ , упрочненного W волокнами с применением метода спиннингования. В работе [17] аморфный сплав  $\text{Zr}_{41.25}\text{Ti}_{13.75}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22}$  упрочняли за счет добавок стальных и вольфрамовых волокон. Известны работы, в которых дисперсные упрочняющие частицы выделялись в процессе термообработки лент, полученных методом спиннингования [18]. Применение метода спиннингования особенно интересно для получения композиционных материалов на основе Al и его сплавов, упрочненных одномерными наноструктурами, такими как нанотрубки или наноленты. Одним из основных отличий данных наноструктур от своих углеродных аналогов является различие в их морфологии.

Так как металлические стекла полученные методом спиннингования изначально представляют собой жидкий расплав, особое место в понимании их природы занимает изучение теплофизических свойств исходных сплавов в жидком состоянии.

В рамках нашей работы были исследованы структурно-чувствительные свойства (плотность, электросопротивление), способные описать их электронную структуру и межчастичное взаимодействие.

## **2.2. Методики исследования теплофизических свойств металлических стекол**

Исследование высокотемпературных физических свойств, таких как вязкость, плотность, электросопротивление позволяет с высокой точностью оценить структуру кристаллического и жидкого состояний исходных сплавов для металлических стекол. Комплексное исследование указанных свойств дает возможность построить целостную картину особенностей строения исходных сплавов для металлических стекол на основе алюминия.

В период с 2017 по 2019 годы автором совместно с Научным руководителем В.Е. Сидоровым, профессором П.С. Попелем, аспирантом Б.А. Русановым, студентом Н.А. Целищевым были проведены исследования температурных зависимостей плотности и электросопротивления сплавов  $Al_{86}Ni_4Co_4P_3M_6$  и  $Al_{86}Ni_6Co_2P_3M_6$  ( $P_3M=Nd, Sm, Gd, Tb, Yb$ ) в кристаллическом и жидком состояниях. Интервал температур для исследованных свойств:  $T_L - 1200\text{ }^{\circ}C$  (для температурных зависимостей вязкости),  $20 - 1200\text{ }^{\circ}C$  (для температурных зависимостей плотности и электросопротивления). Измерения были выполнены на автоматизированных экспериментальных установках НОЦ «Расплав»: установка для измерения плотности методом проникающего гамма-излучения, установка для измерения электросопротивления бесконтактным методом во вращающемся магнитном поле. Максимально возможная температура на перечисленных экспериментальных установках достигает  $1800\text{ }^{\circ}C$ .



### 2.2.1. Плотность

Плотность, подобно вязкости, электропроводности, поверхностному натяжению, скорости ультразвука, является структурно чувствительной характеристикой жидких металлов и сплавов. Несмотря на широкое распространение дифракционных методов исследования структуры жидких металлов и сплавов, основную информацию об их строении экспериментаторы извлекают из результатов измерения температурных и концентрационных зависимостей свойств.

В нашей работе мы использовали метод проникающего гамма-излучения, который давно и успешно применяется для измерения объемных свойств высокотемпературных металлических расплавов [19-21]. С его использованием были получены многочисленные данные о плотностях, как чистых жидких металлов, так и их сплавов различного типа. Обзоры этих результатов можно найти, например, в [22, 23]. В основе метода лежит закон ослабления узкого пучка гамма-излучения исследуемым поглотителем:

$$I = I_0 \exp(-\mu dl), \quad (1)$$

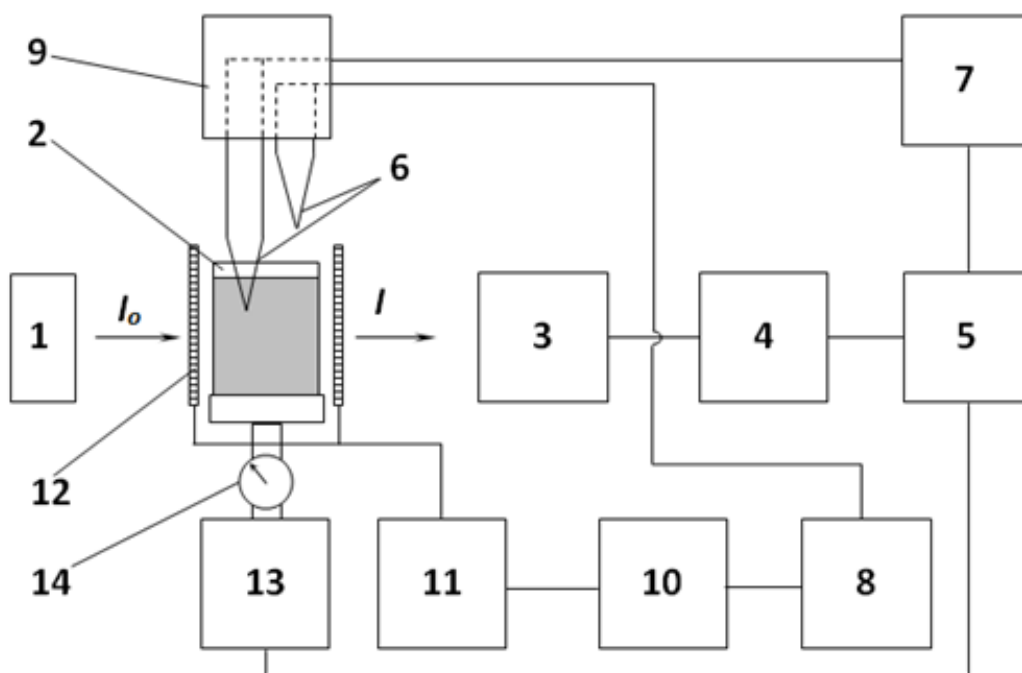
где  $I_0$  и  $I$  – соответственно интенсивности пучка до и после прохождения исследуемого образца толщиной  $l$ ,  $d$  – его плотность, а  $\mu$  – массовый коэффициент ослабления пучка, зависящий от химического состава поглотителя и энергии используемых гамма-квантов.

Несмотря на кажущуюся простоту метода, при его практической реализации возникает целый ряд трудностей, нарастающих по мере повышения желаемой точности измерений. Так для достижения относительной погрешности значений плотности порядка 0.1% требуются данные о коэффициенте  $\mu$  с точностью не ниже указанной величины. В наиболее популярных справочниках [24] погрешность его определения оценивается в 5%. Это послужило основанием для более широкого

распространения относительного варианта гамма-метода, в котором поглощение в исследуемом образце сравнивается с поглощением в эталонном твердом образце идентичного состава [25]. Плотность же эталона определяется в ходе его гидростатического взвешивания. Этот вариант недавно был метрологически аттестован и включен в Государственный реестр стандартных справочных данных [26].

В нашей лаборатории обоснована возможность абсолютных измерений плотности расплавов гамма-методом с погрешностью, которая для элементов Периодической системы с не слишком большим атомным номером (менее 30) не превышает 0.2% [27]. Поскольку этот вариант не требует использования стандартных образцов, получение которых достаточно сложно, именно абсолютный вариант в течение почти 40 лет успешно использовался для денситометрических исследований [28].

Внешний вид экспериментальной установки и её блок - схема установки по измерению плотности методом проникающего гамма-излучения приведены на рис. 3.



**Рис.3.** Блок-схема установки для измерения плотности металлических расплавов методом проникающего гамма-излучения. 1 – источник  $\gamma$ -квантов (БГИ-75А); 2 – тигель с образцом; 3 – сцинтилляционный детектор; 4 – счётчик импульсов (Robotron 20046 или САБ-ПУ); 5 – компьютер; 6 – термопары; 7 – измеритель ТРМ-10; 8 – терморегулятор Термодат 12К5; 9 – термостат; 10 – силовой блок МБТ1Ф160Т2; 11 – силовой трансформатор; 12 – молибденовый нагреватель; 13 – устройство контролируемого вертикального перемещения тигля; 14 – индикаторный микрометр.

### 2.2.2. Электросопротивление

Электрическое сопротивление относится к числу важнейших физических свойств металлических сплавов, как в твёрдом, так и в жидком состоянии. Изучение электросопротивления позволяет получать сведения об электронном строении и характере химической связи в металлах. Это свойство имеет также большое прикладное значение. Электрическое сопротивление обладает рекордной чувствительностью к происходящим в металлическом образце изменениям при его нагреве, поэтому часто используются его температурные зависимости для анализа диаграмм состояния металлических систем. Исследование этого теплофизического свойства для реализации задач данной работы имеет ключевое значение для исследования электронной структуры аморфных сплавов Al-Ni-Co-РЗМ.

Для исследования температурных зависимостей удельного электросопротивления большое распространение получил бесконтактный метод, сущность которого заключается в том, что образец на упругой нити помещён во вращающееся магнитное поле. Индукционные токи в образце создают магнитный момент, который взаимодействует с внешним магнитным полем и образец испытывает действие вращающего механического момента  $M$ , которому противодействует упругость нити. Угол поворота образца  $\varphi$  при этом зависит от его электросопротивления и размеров, от величины и частоты вращающего его магнитного поля, а также от коэффициента упругости нити  $k$ . Впервые этот метод был предложен в работе [29] (ещё раньше подобная задача была решена для сферического образца Г. Герцем), а до расчётных формул в случае цилиндрического образца доведён А.Р. Регелем [30].

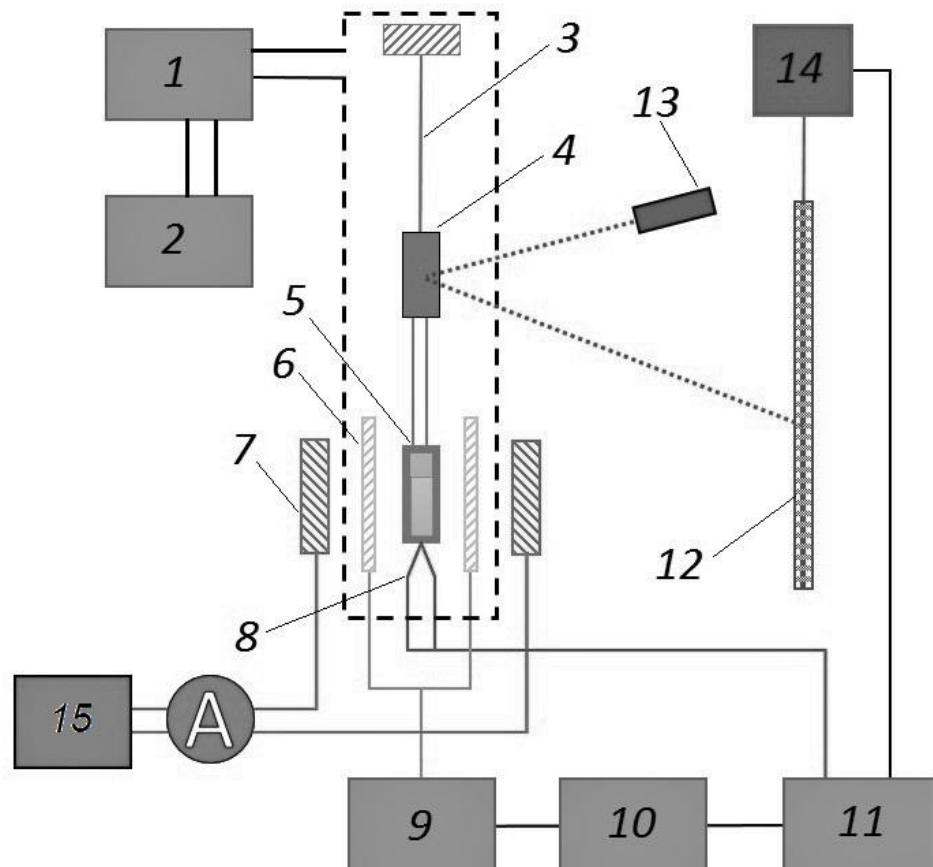
Методической особенностью данного метода является его относительность. В качестве эталонного образца в наших экспериментах использовался зонно-очищенный монокристалл молибдена цилиндрической формы, высотой 7 мм, радиуса 3.5 мм.

Удельное электросопротивление относительным методом определяется по формуле:

$$\rho = \rho_0 \frac{\varphi}{\varphi_0} \left( \frac{I}{I_0} \right)^2 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{5/3}, \quad (5)$$

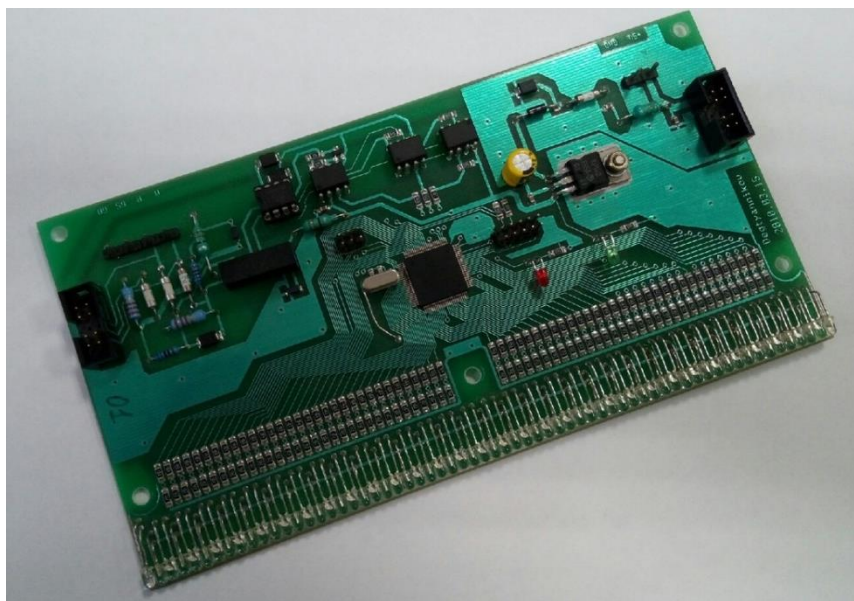
где  $\rho$  – удельное электросопротивление,  $\varphi$  – угол поворота образца относительно положения равновесия,  $I$  – сила тока в катушках статора, создающего вращающееся магнитное поле и  $V$  – объём образца. Обозначения с нижним индексом «ноль» относятся к эталонному образцу, без индекса – к исследуемому.

Внешний вид экспериментальной установки и блок-схема представлены на рисунке 4.



**Рис.4.** Блок-схема установки для измерения электросопротивления металлических расплавов бесконтактным методом во вращающемся магнитном поле. 1 – диффузионный насос; 2 – форвакуумный насос; 3 – нихромовая нить; 4 – зеркало; 5 – тигель с расплавом; 6 – бифилярный нагреватель; 7 – медные катушки; 8 – термопара ВР-5/20; 9 – трансформатор; 10 – силовой блок; 11 – терморегулятор; 12 – линейка из фотодиодов; 13 – лазер; 14 – компьютер; 15 – ЛАТР.

Для определения удельного сопротивления относительным методом вращающегося поля необходимо определить угол закручивания подвески и ток в статоре при определенной температуре образца и эталона, соответственно. Наиболее трудоёмким и важным является измерение угла отклонения лазерного луча отражённого зеркалом подвесной системы установки. Чувствительность установки определяется расстоянием от зеркала до места измерения лазерного пятна, чем больше это расстояние, тем выше чувствительность. В нашей установке оно равно 5 метрам. Однако при высокой чувствительности возрастает шум, связанный с гармоническими вращательными и другими колебаниями подвески. Поэтому при измерении координаты пятна лазера возникают экспериментальные сложности, связанные с невозможностью в ручном режиме набрать достаточную статистику для минимизации случайной погрешности измерения угла. Для преодоления этой проблемы в настоящей работе нами была использована линейка, состоящая из 512 оптических датчиков, представляющих собой фотодиоды с диаметром линзы 3 мм. Фотодиоды смонтированы вплотную друг к другу на 8 печатных платах, закреплённых на металлической раме (рисунок 5).



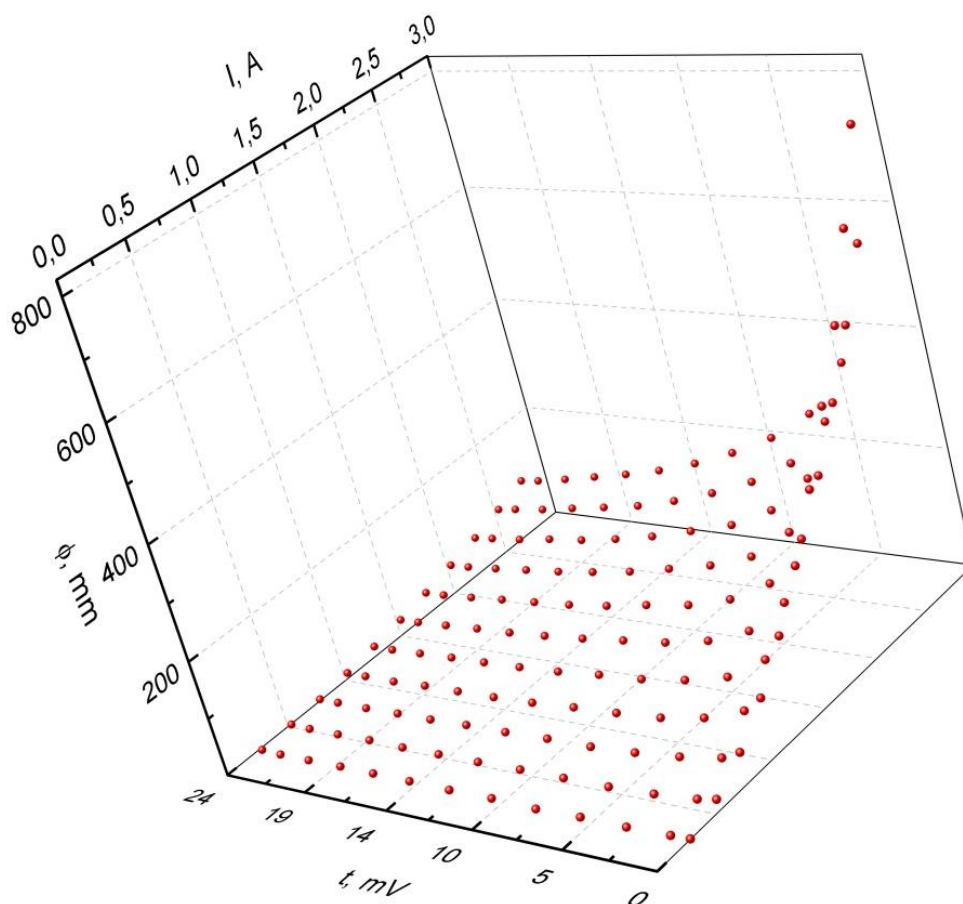
**Рис. 5.** Печатная плата для линейки фотодиодов.

Данные о положении лазерного пятна за определённый интервал времени, кратный периоду собственных колебаний подвески, передаются на компьютер, одновременно с этим происходит измерение тока в статоре создающего вращающееся магнитное поле и температуры вблизи образца.

Период собственных колебаний подвески был измерен в процессе проведения градуировочных опытов и составил 8 с. В результате проведения экспериментов накапливался большой массив данных, использование которого позволяет минимизировать случайную составляющую погрешности измерений.

На рисунке 6 приведён трёхмерный график, полученный экспериментальным путём для эталонного образца молибдена в равновесных условиях (при постоянной температуре). Каждая точка на этом графике – это координата луча лазера при определённой постоянной температуре и определённом токе в статоре (изотермическая выдержка составляла 15 минут). А поверхность – это интерполяция методом наименьших квадратов этих точек полиномиальной поверхностью  $\varphi = f(t, I)$  восьмой степени. Степень полинома подбирается согласно критерию значимости коэффициентов и проверяется по значению стандартного отклонения от экспериментальных точек. В нашем случае стандартное отклонение за счёт большой статистики оказалось меньше размера входной линзы фототранзистора. Применение описанной методики калибровки по молибдену упрощает расчётную формулу и позволяет нам использовать все полученные экспериментальные точки при различных температурах для исследуемого образца и для эталона.





**Рис. 8.** Калибровочная поверхность  $\varphi = f(t, I)$  для чистого молибдена. Оси перемасштабированы для удобства визуального восприятия поверхности ( $\varphi$  – угол поворота образца;  $I$  – сила тока в катушках статора, создающего вращающееся магнитное поле;  $t$  – температура).

Таким образом, расчётная формула (5) упрощается:

$$\rho = \rho_0 \frac{\varphi}{\varphi_0} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{5}{2}}, \quad (6)$$

где токи сократились, т.к. они одинаковы для эталона и образца (все величины зависят от температуры).

Основным достоинством использования молибдена в качестве эталона является хорошее согласие имеющихся в литературе данных по его плотности и удельному электросопротивлению.

Измерения электросопротивления проводились в тиглях из оксида бериллия в атмосфере гелия. Интервал измерений выбирался в зависимости от исследуемого металла и сплава. Эксперименты были выполнены в режиме ступенчатого нагрева и охлаждения со средним шагом 25 °С и изотермической выдержкой 15 мин. Изотермическая выдержка при максимальной температуре составляла 30 мин.

## **Глава 3. Анализ результатов экспериментальных исследований**

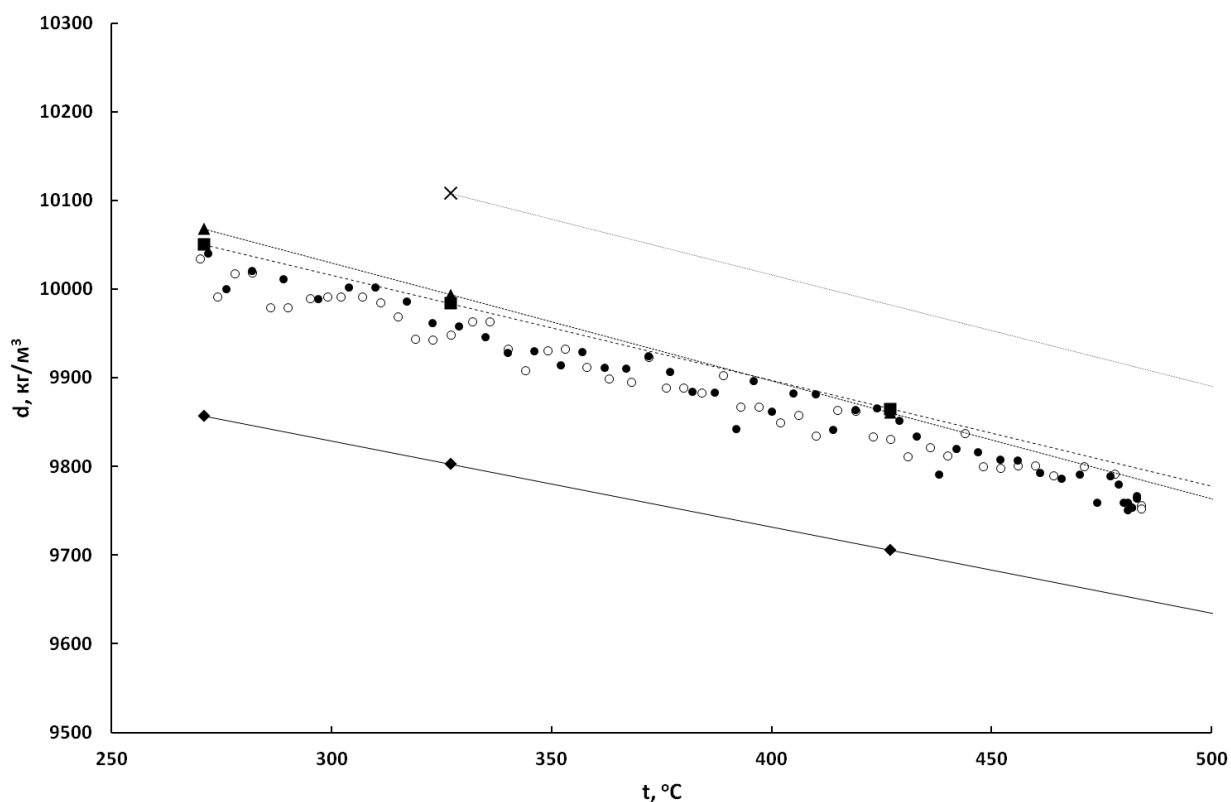
Одним из основных направлений исследования было проведение экспериментальных исследований теплофизических свойств (электросопротивления, плотности) сплавов Al-Ni-Co-РЗМ. В данной главе приведены основные результаты проведенных опытов и их интерпретация.

### **3.1. Результаты градуировочных опытов**

Перед проведением основных опытов со сплавами, с целью отработки методики измерений плотности, было проведено исследование плотности ряда чистых металлов – Al и Bi в жидком состоянии. Сопоставление полученных данных с результатами других авторов позволит оценить погрешность измерений установки.

Измерения проводились в автоматизированном режиме со скоростью нагрева и охлаждения – 3 °C/мин в атмосфере высокочистого гелия марки А. Измерительная камера предварительно вакуумировалась до остаточного давления порядка  $10^{-1}$  Па, несколько раз промывалась проточным гелием и затем заполнялась инертным газом до давления  $1,1 \cdot 10^5$  Па.

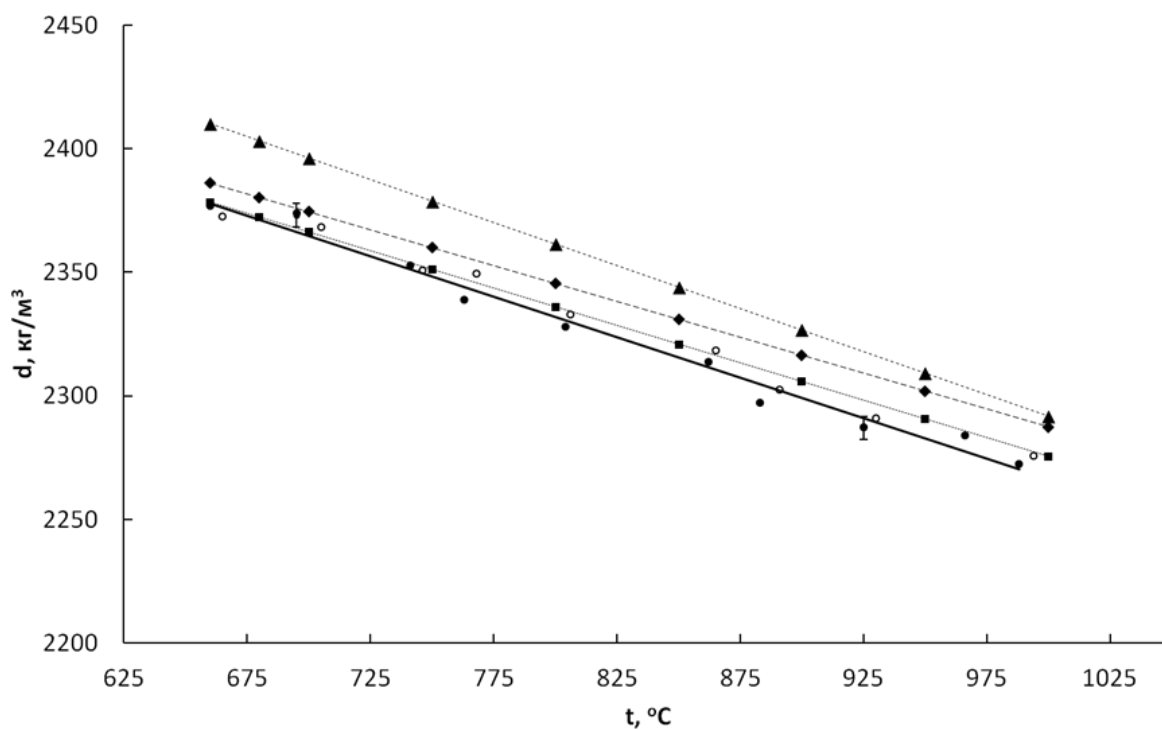
На рисунке 9 представлены температурные зависимости плотности висмута в жидком состоянии в сопоставлении с литературными данными.



**Рис. 8.** Плотность висмута в жидком состоянии: ■ – [29], ◆ - [30], ▲ – [31], X – [32],  
● - наши данные (нагрев), ○ – наши данные (охлаждение).

Полученные результаты температурной зависимости плотности висмута хорошо согласуются с данными других авторов. Плотность висмута линейно уменьшается с повышением температуры. Существенное отличие наших данных от данных авторов работ [30] и [32] могут быть объяснены особенностями используемых ими методов (в том числе величины погрешности), а также чистотой металла. В наших экспериментах был использован висмут гранулированный марки ЧДА.

На рисунке 9 представлены температурные зависимости плотности алюминия марки А999 по сравнению с литературными данными.



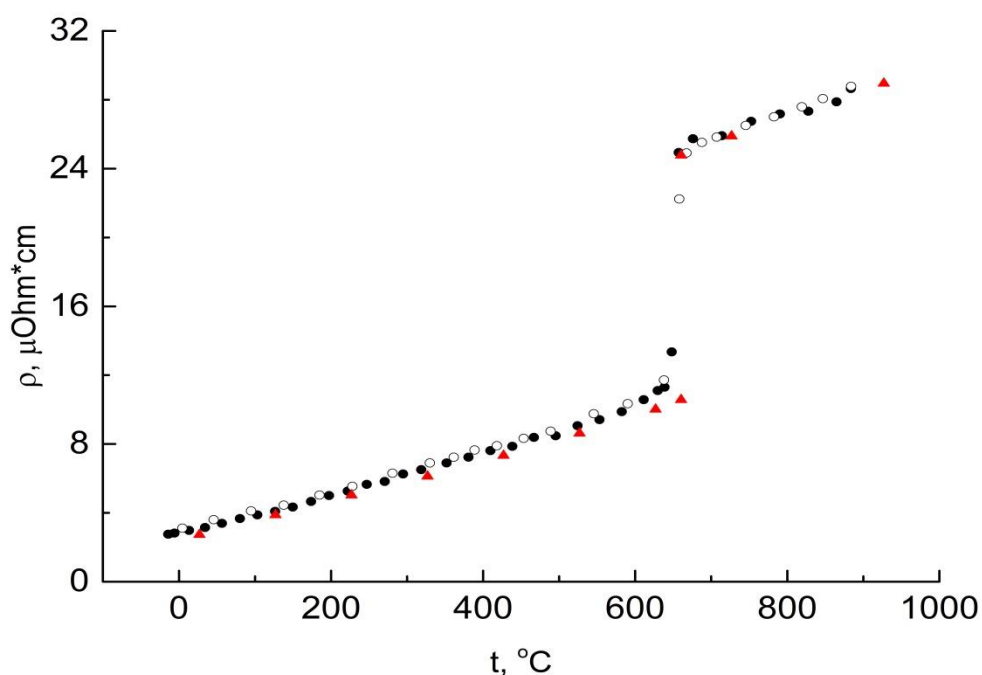
**Рис. 9.** Плотность алюминия в жидком состоянии:  $\blacklozenge$  - [32],  $\blacktriangle$  – [30],  $\blacksquare$  – [34]  
 $\bullet$  - наши данные (нагрев),  $\circ$  – наши данные (охлаждение),  $\text{—}$  - аппроксимация (наши данные).

Полученные результаты температурной зависимости плотности алюминия также хорошо согласуются с данными других авторов. Плотность алюминия линейно уменьшается с повышением температуры. В других работах, с которыми проводится сравнение плотности алюминия был использован метод проникающего гамма-излучения [32, 34], что говорит о хорошей воспроизводимости получаемых с его помощью результатов.

Одной из основных задач исследования являлось исследование электросопротивления сплавов на основе алюминия. В связи с этим, нами не однократно было измерено электросопротивление основного компонента этих сплавов – алюминия.

В наших экспериментах по измерению электросопротивления, по аналогии с экспериментами по измерению плотности использовался алюминий марки А999.

Результаты эксперимента представлены на рисунке 10.



**Рис. 10.** Электросопротивление алюминия:  $\blacktriangle$  – [35],  $\bullet$  - наши данные (нагрев),  $\circ$  – наши данные (охлаждение).

Результаты эксперимента хорошо согласуются с данными [35]. С ростом температуры электросопротивление линейно увеличивается с 2,7 мкОм\*см до 11,7 мкОм\*см. В процессе плавления происходит резкое увеличение электросопротивления до 25 мкОм\*см и его дальнейший рост в жидком состоянии.

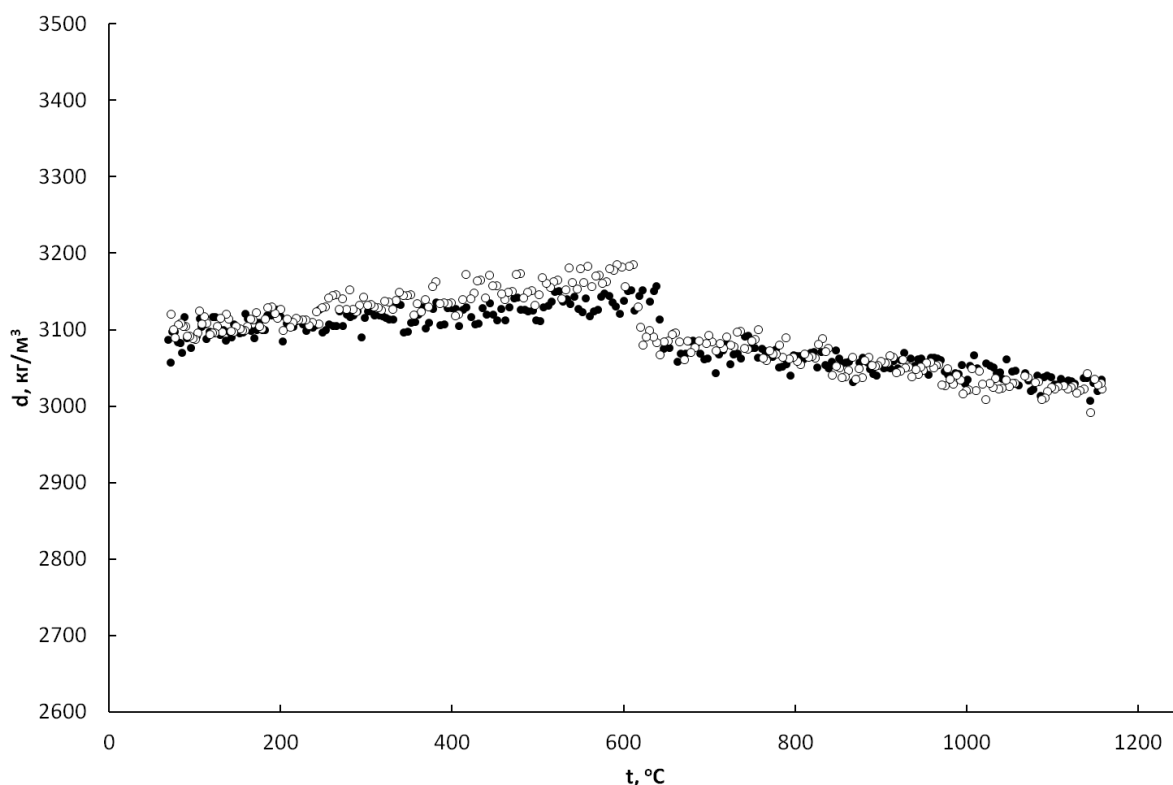
### 3.2. Плотность сплавов Al-Ni-Co-PЗМ

Сплавы на основе алюминия, содержащие переходные и редкоземельные металлы представляют собой актуальные объекты исследований в современном материаловедении. В работах показана возможность изучения теплофизических свойств этих сплавов в широком температурном интервале.

Особо отметим, что в работе [33] высказана гипотеза о возможности создания сплавов, имеющих целый набор уникальных свойств (высокая коррозионная стойкость и хорошие механические свойства). Однако, в процессе создания новых материалов с заданными свойствами, производителям необходимо иметь информацию о их теплофизических свойствах, которые имеют немаловажную роль в процессах стеклообразования и формирования аморфной фазы.

В нашей работе мы исследовали плотность композиций  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$ ,  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Sm}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Sm}_6$ .

Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$  в кристаллическом и жидком состояниях представлена на рисунке 11.



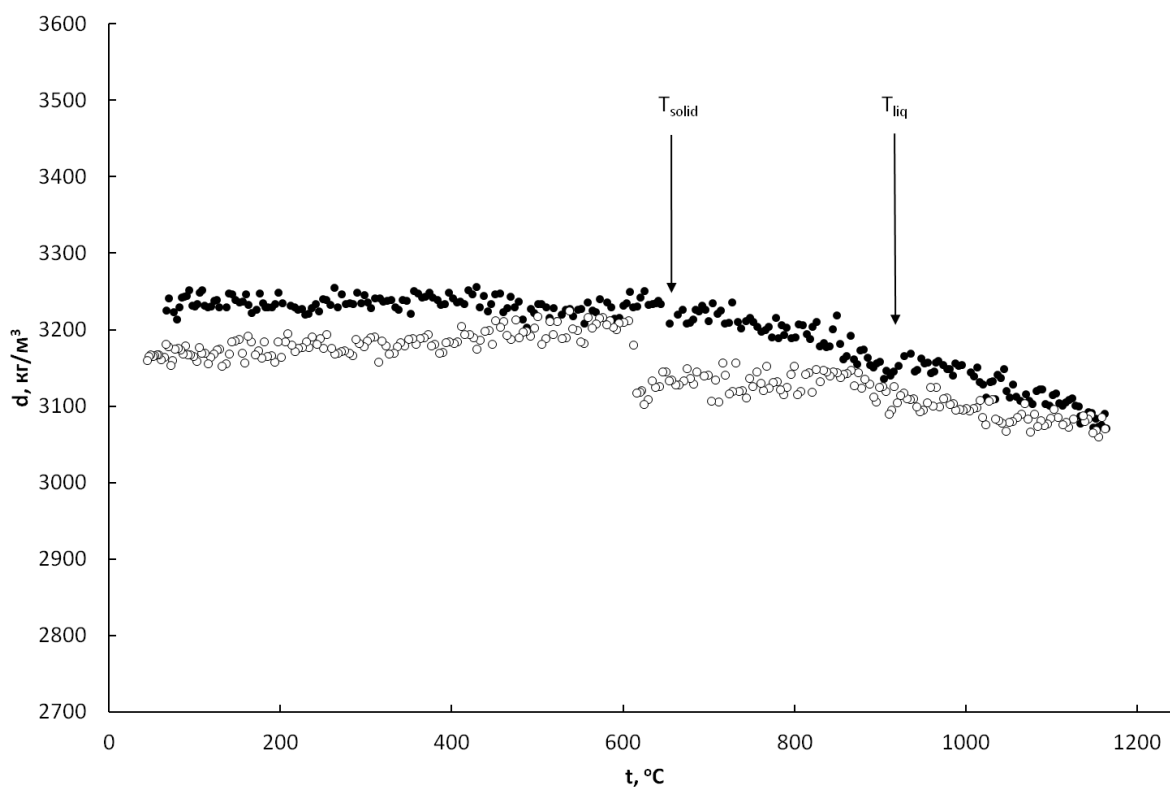
**Рис. 11.** Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Nd}_6$ .

В кристаллическом состоянии плотность имеет положительный температурный коэффициент, что не характерно для сплавов на основе алюминия. Скачек плотности при температуре солидус ( $T_{\text{solid}} = 647^{\circ}\text{C}$ ) не превышает 3%, кроме того, после прохождения этой температуры

температурный коэффициент изменяет свой знак. В процессе нагрева и охлаждения отсутствует гистерезис температурной зависимости плотности (различие между ходом кривой нагрева и охлаждения), что может свидетельствовать об отсутствии необратимых изменений в расплаве при нагреве даже до 1200 °С. В процессе охлаждения в сплаве была обнаружена область переохлаждения, которая составляет  $\Delta T = 22$  °С.

В работе [13] показано наличие широкой двухфазной области (твёрдое-жидкое) в тройных сплавах на основе алюминия с переходными и редкоземельными металлами. В нашей работе при использовании непрерывного режима нагрева и охлаждения, не удалось зафиксировать точки ликвидуса. По-видимому, это может быть связано с тем, что она располагается выше по температуре, либо процесс фазового перехода не сопровождается существенными изменениями на графике и требует дополнительного изучения.

Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Sm}_6$  в кристаллическом и жидком состояниях приведена на рисунке 12.



**Рис. 12.** Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Sm}_6$ .

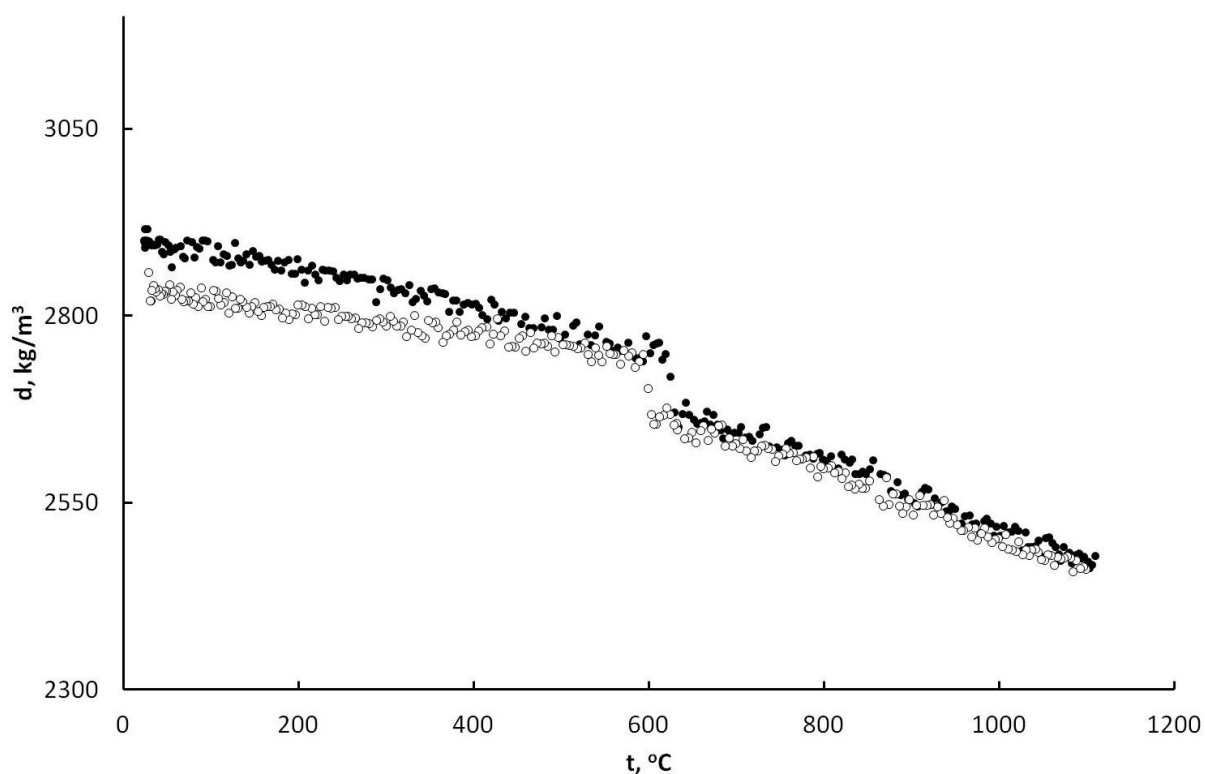


В процессе нагрева в кристаллическом состоянии значение плотности вплоть до точки солидус не изменяется (незначительное уменьшение при температуре 500 °С в пределах погрешности метода). Далее в двухфазной области значение плотности приобретает отрицательный температурный коэффициент, характерный для сплавов на основе алюминия.

Данный сплав имеет довольно широкую двухфазную область:  $T_{\text{solid}} = 654$  °С,  $T_{\text{liq}} = 921$  °С. Отметим, что фазовые переходы не сопровождаются скачками на температурной зависимости в процессе нагрева.

В процессе охлаждения кроме зафиксированной температуры переохлаждения сплава, которая составила  $\Delta T = 40$  °С, был зафиксирован скачек при переходе двухфазное состояние – кристаллическое состояние около 4%. Наибольшее различие в ходе температурных зависимостей в процессе нагрева и охлаждения (гистерезис) был зафиксирован в двухфазной области. Кроме того, в кристаллическом состоянии также был зафиксирован гистерезис плотности, который составил около 3%.

Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Sm}_6$  в кристаллическом и жидком состояниях приведена на рисунке 13.



**Рис. 13.** Температурная зависимость плотности сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Sm}_6$ .

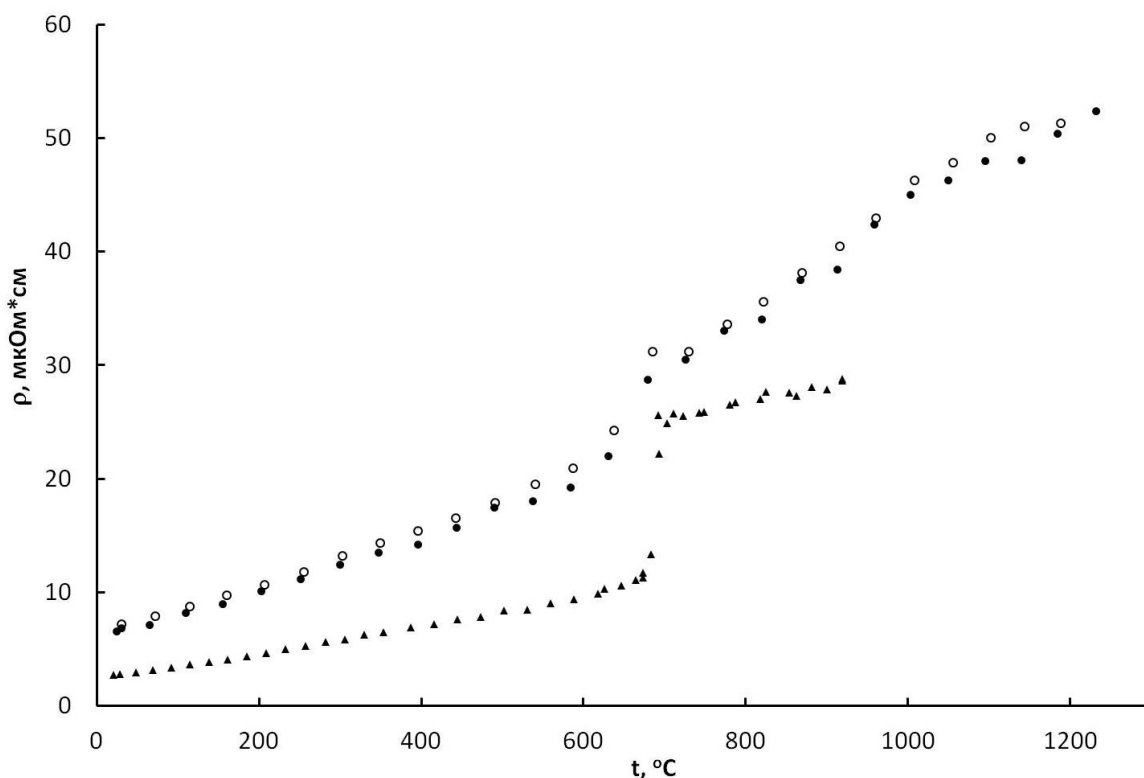
Данный сплав характеризует отрицательный температурный коэффициент плотности и отсутствие тепловых эффектов в процессе фазового перехода «двухфазное состояние - жидкость». Кроме того, можно отметить отсутствие отличия кривой нагрева и охлаждения (гистерезиса) в двухфазном и жидком состояниях, однако в твердом состоянии наблюдаются незначительное изменение хода кривой охлаждения по сравнению с кривой нагрева.

### 3.3. Электросопротивление сплавов Al-Ni-Co-РЗМ

Измерения электросопротивления проводились в тиглях из оксида бериллия в атмосфере гелия марки «А». Интервал измерений составил от 20 до 1200 °C.

Эксперименты были выполнены в режиме ступенчатого нагрева и охлаждения со средним шагом 25 °С и изотермической выдержкой 15 мин на каждой точке. Изотермическая выдержка при максимальной температуре составляла 20 мин.

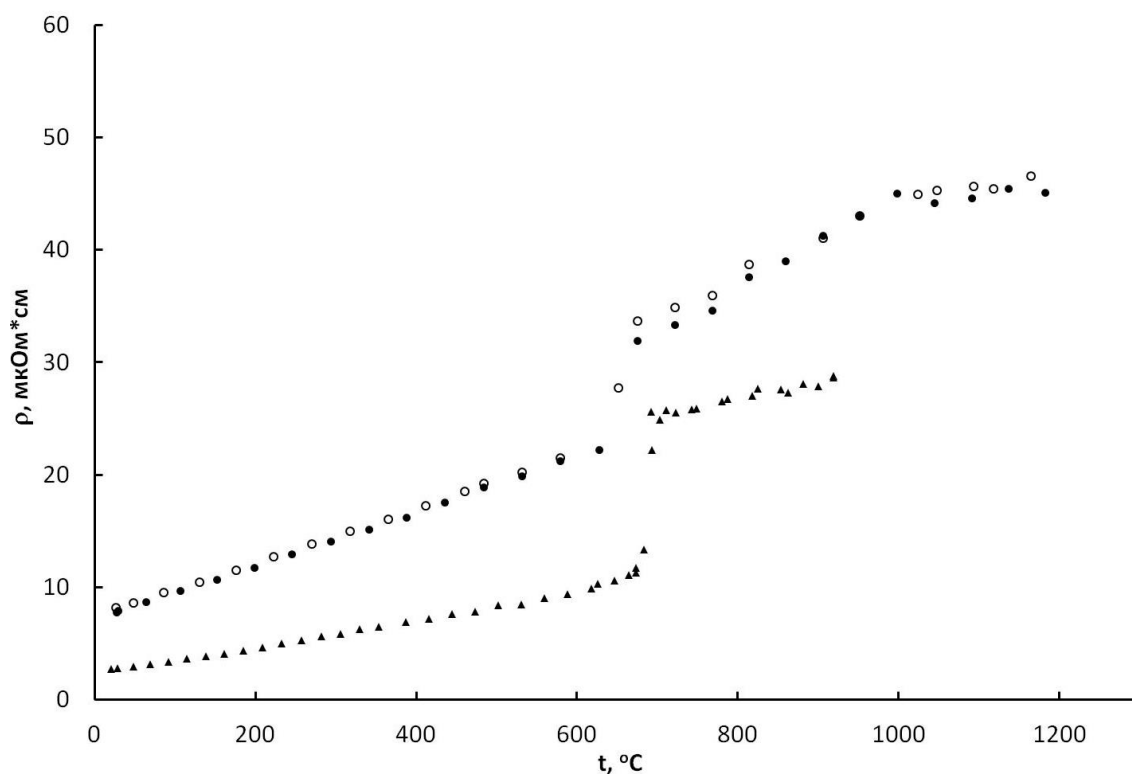
Температурная зависимость электросопротивления для сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Sm}_6$  представлена на рисунке 14.



**Рис. 14.** Температурная зависимость электросопротивления сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Sm}_6$  по сравнению с Al (● - нагрев, ○ - охлаждение, ▲ - Al).

В твердом состоянии электросопротивление линейно увеличивается от 8 мкОм\*см до 23 мкОм\*см. По дальнейшему ходу температурной зависимости трудно судить о происходящих фазовых превращениях в расплаве, однако отметим, что в ходе кривой нагрева и последующего охлаждения отсутствует гистерезис.

Температурная зависимость электросопротивления для сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Sm}_6$  представлена на рисунке 15.



**Рис. 15.** Температурная зависимость электросопротивления сплава  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Sm}_6$  по сравнению с Al (● - нагрев, ○ - охлаждение, ▲ - Al).

В твердом состоянии электросопротивление линейно увеличивается от 9 мкОм\*см до 22 мкОм\*см. На графике видны точки фазового перехода из твердого в двухфазное состояние, а также из двухфазного состояния в жидкое. Анализируя полученные данные для изученных сплавов, можно сделать вывод, что комбинирование концентрации переходных металлов влияет исключительно на характер температурной зависимости электросопротивления при высоких температурах. В твердом состоянии температурный коэффициент сопротивления и абсолютные значения практически совпадают.

## **Глава 4. Перспективы практического использования металлических стекол**

### **4.1. Практическое применение металлических стекол (практическая значимость применения)**

В настоящее время открыто большое количество объектов, созданных из металлических стекол, которые могут быть использованы в практических приложениях (автомобильная, авиа-, тяжелая промышленности). На сегодняшний день практическое применение целого ряда материалов, к которому относятся металлические стекла на основе алюминия, можно оценить только с фундаментальной точки зрения. Однако некоторые из них уже активно используются человеком в повседневной жизни.

Так, например электрохимические суперконденсаторы стали одним из перспективных устройств накопления энергии из-за их высокой плотности мощности и высоких скоростей заряда. Согласно механизмам накопления энергии, электрохимические конденсаторы представляют собой устройства, разрабатываемые из оксидов переходных металлов  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$  и их гибридов, однако наличие кристаллической структуры в основе этих материалов не позволяет достигать больших скоростей заряда/разряда. Авторы работы [36] изготавливали нанопористые суперконденсаторы из металлооксидных композитов на основе  $\text{NiCo}$  путем нанесения на их поверхность нанокристаллизованных металлических стекол  $\text{Al}_{82}\text{Ni}_6\text{Co}_3\text{Y}_6\text{Cu}_3$  (ат.%). В результате проведенных исследований удалось достигнуть чрезвычайно большой емкости 3,35 Ф, что связано с большой массовой загрузкой активных материалов, большой удельной площадью, иерархической пористостью, структурой металл/оксидный сердечник/оболочка в связках и улучшением проводимости оксидов. Эти результаты подтверждают, что нанокристаллизованные металлические

стекла являются выдающимися материалами для изготовления нанопористых суперконденсаторов.

Отличные электрохимические характеристики объясняются следующими причинами:

- Иерархическая непрерывная нанопористая структура приводит к большой площади поверхности с большим количеством активных центров и увеличивает коэффициент диффузии заряда.
- Структура металл / оксид / оболочка в связках может увеличить коэффициент переноса заряда.
- Легированные элементы образуют металлические кластеры, встроенные в активные оксиды, которые могут увеличить электропроводность оксидов.
- Предварительный отжиг сплава подавляет образование трещин во время процесса легирования, что может увеличить электропроводность.
- Неравновесная природа металлических стекол позволяет увеличить количество легирующих активных элементов, например, Ni, Co, Cu, Pt и Au.

Таким образом, нанокристаллизованные металлические стекла на основе алюминия являются многообещающими кандидатами для изготовления нанопористых металлоксидных композитов с улучшенными электрохимическими свойствами. Стратегия изготовления проста для массового производства, которое имеет многообещающий потенциал для применений в области накопления и измерения энергии.

Одним из перспективных направлений практического использования металлических стекол является изготовление биоматериалов, применение которых возможно в протезировании и создании микроэлектронных компонентов для медицинских приборов. Например, объемные металлические стекла привлекают большое внимание для их биомедицинских применений [37]. В последнее время уникальные свойства металлических стекол на основе Zr позволяют считать их подходящими

материалами для изготовления биомедицинских компонентов, таких как хирургические лезвия, кардиостимуляторы, малоинвазивные хирургические компоненты и зубные имплантаты. Коррозионные свойства сплавов на основе Zr в различных физиологических растворах превосходят нержавеющую сталь 316L благодаря образованию стабильных пассивных пленок  $ZrO_2$  на поверхностях сплава [38,39]. Таким образом, для этих применений основной интерес был сосредоточен на достижении сочетания свойств высокой стеклообразующей способности (GFA), сверхвысокой прочности и большой пластичности при комнатной температуре в сплавах на основе Zr [37]. Стеклообразующая способность, термостойкость и механические свойства сплавов на основе Zr, содержащих Al и ряд других нетоксичных компонентов, являются перспективными материалами с точки зрения применения биомедицинских устройств.

В последние годы литий-ионные аккумуляторы стали наиболее важными энергетическими устройствами из-за высокой плотности энергии, высокого выходного напряжения, длительного срока службы и низкого уровня загрязнения. Чтобы удовлетворить потребности людей в батареях высокой емкости, поиск нового анодного материала с отличными характеристиками становится предметом исследований [1]. Плотность энергии литий-ионных аккумуляторов пропорциональна емкости и рабочему напряжению, поэтому разработка электродных материалов с высокой обратимой емкостью является одним из важных подходов к повышению плотности их энергии. В ряде последних исследований [40] было показано, что использование сплава  $Al_{73}Cu_5Fe_{22}$  в аморфном состоянии способно улучшить циклическую способность алюминиевого анода.

Таким образом, металлические стекла обладают большим потенциалом практического применения в самых разнообразных сферах человеческой жизни, а их использование может стать предпосылкой к созданию высокопрочных и коррозионно-стойких конструкций и деталей.

В качестве примера такого использования мы можем привести следующее.

В 2018 году постановлением Правительства Российской Федерации были приняты изменения в государственную программу Российской Федерации «Развитие атомного энергопромышленного комплекса» [41]. К одним из основных мероприятий, относящихся к реализации данного постановления, относятся модернизация действующих атомных электростанций (в том числе малой мощности) и строительство атомных ледоколов. Наиболее актуальными проблемами, возникающими перед проектировщиками новых реакторов и судостроителями, является выбор жидкометаллического теплоносителя и разработка технологии обращения с ним, в частности, создание конструкций для его циркуляции в активной зоне реакторов.

Одними из важнейших физических характеристик для применения материалов в качестве конструкций для циркуляции жидкометаллических теплоносителей являются низкая плотность, высокая прочность и коррозионная стойкость. Низкая плотность позволяет создавать конструкции самого разного типа на их основе без потери полезной массы судна (атомные ледоколы), высокие механические свойства обуславливают их применение в ситуациях, где необходимо стабилизировать конструкцию в условиях сильных вибраций и деформаций, а коррозионная стойкость позволяет их использовать в условиях самых разнообразных агрессивных сред (в том числе с жидкометаллическими теплоносителями).

Бинарные и более сложные системы на основе алюминия и редкоземельных металлов в течение последних лет служат предметом систематических исследований различных научных групп. Это обусловлено как фундаментальными особенностями строения и свойств указанных сплавов, так и возможностью получения на их основе материалов с особыми физико-химическими свойствами (в первую очередь, аморфных и нанокристаллических). В последние годы очень активно в данной области



работают исследовательские группы из Италии, Франции и Германии (G. Borzone, P. Rizzi, J.X. Boucherle, R. Schmid-Fetzer et al.), Норвегии (J. Royset, N. Ryum) [42], США (D.R. Allen, J.H. Perepezko, K.F. Kelton et al.) [43], Украины (С. Мудрый, В. Ткач и др.). В России исследовательские работы в данном направлении развивают сотрудники ЦНИИЧерМет им. Бардина (А.И. Зайцев и др.) [44], Удмуртского федерального исследовательского центра УрО РАН (В.И. Ладьянов, С.Г. Меньшикова и др.) [45] и Института физики металлов УрО РАН (Ю.В. Князев, А.Г. Кучин и др.) [46]. Однако основное внимание в этих работах уделяется интерметаллическим соединениям и сплавам в области низких температур. Область повышенных температур изучена фрагментарно, а жидкое состояние исследовано лишь в работах В.И. Кононенко с сотрудниками (Институт химии твердого тела УрО РАН) и С.Г. Меньшиковой (УдФИЦ УрО РАН, изучены температурные зависимости вязкости) [46].

В тоже время, тройные системы Al – ПМ – РЗМ, где ПМ = Ni, Co, позволяют синтезировать сплавы в аморфном, нанокристаллическом и квазикристаллическом состояниях [47,48]. В некристаллическом состоянии эти объекты проявляют более высокие механические характеристики, чем в кристаллической фазе (переходный металл - никель). Прочность на разрыв таких сплавов может достигать десятков ГПа. Кроме того, они способны приобретать уникальную коррозионную стойкость (переходный металл - кобальт) [49-51]. Данные объекты начинают использоваться в качестве защитных покрытий, работающих в агрессивных средах и испытывающих высокие механические напряжения, а также рассматриваются как перспективные материалы для энергетической отрасли [52].

Основная идея исследования основана на возможности объединения уникальных характеристик данных систем и их фундаментального обоснования. Сплавы Al – Ni – РЗМ имеют выдающиеся прочностные, а сплавы Al – Co – РЗМ - антикоррозионные свойства. Сочетание двух упомянутых переходных металлов и создание аморфных сплавов Al – Ni – Co

– РЗМ может дать обоюдный эффект и возможность управлять свойствами, вплоть до получения сверхлегких материалов, пригодных в качестве защитных покрытий активной зоны ядерных реакторов нового поколения (в том числе на судах) в условиях активной циркуляции жидкометаллических теплоносителей. Такая постановка вопроса осуществляется впервые, а планируемые к получению результаты являются новыми не только в экспериментальном, но и в концептуальном смысле.

#### **4.2. Оценка практического применения металлических стекол**

Проблема коррозии в наше время более серьезная, нежели ей придают значение. Ее актуальность особенно проявляется на предприятиях, где используются металлические конструкции, оборудование, техника, инструментарий и транспорт со значительным износом срока службы. Процессы коррозии имеют разную природу своего возникновения, но их связывает одно – они появляются в результате соприкосновения и взаимодействия металлов со средой (физико-химической и химической). В основном коррозия протекает в жидкостной и газообразной среде. Что же происходит с металлами, попавшими в «коррозионную» зону? Дело в том, что эти материалы имеют недостаточную термодинамическую устойчивость к определенным веществам, с которыми они взаимодействуют. Проявлением коррозии являются ее продукты - ржавчина. Этот процесс крайне негативно влияет на оборудование и ведет к разрушению зданий и разнообразных конструкций. Экономике Российской Федерации подобная проблема наносит колоссальный ущерб, который практически невозможно оценить. По данным специалистов, убытки от коррозии могут составлять от 3 до 5 % ВВП у стран с развитой промышленностью. Потери металла по оценкам экспертов могут достигать до 20%. Коррозия незаметно и скрытно может нарушить прочность материалов и привести к серьезным катастрофам. Восстановление

конструкций, пришедших в негодность от коррозии и замена оборудования по этой же причине, обходятся их владельцам в огромные средства. Проблема коррозии на опасных производственных объектах может спровоцировать аварии и чрезвычайные ситуации, которые чреваты серьезными экологическими проблемами, а также несчастными случаями с причинением вреда здоровью и жизни персонала. Защита материальной части промышленных предприятий от ржавчины и других коррозионных процессов является сегодня актуальным вопросом в части обеспечения промышленной безопасности. Для этого профильные специалисты должны четко себе представлять процессы образования ржавчины, обладать знаниями о физико-химических свойствах металлов и способах защиты от коррозии, которая присутствует везде, где осуществляется обработка и эксплуатация изделий из металла. Гораздо проще предотвратить коррозионные процессы, нежели их устранять.

Одним из самых эффективных способов защиты металлических конструкций, является покрытие его поверхности тонким слоем цинкованной пленки, которая препятствует проникновению внутрь металла кислорода. Именно его присутствие и ведет к ржавчине. По данным статистики, на одного российского жителя приходится 4 кг металла, покрытого цинком. Аналогичный показатель на Западе составляет 15 кг. Подобная информация крайне показательна и отражает актуальность этой темы в России, где огромное количество металла практически не защищено от ржавчины и ее последствий. Это ведет к тому, что срок годности оборудования и металлоконструкций резко сокращается и в определенный момент становится опасным для дальнейшей эксплуатации. Эксперты в области безопасности бьют тревогу по поводу применения при строительстве жилых домов металлических конструкций и арматуры без антикоррозионного покрытия. Например, на Западе это категорически воспрещается. Приблизительно через 5 лет незащищенная от коррозии арматура, находящаяся в бетоне внутри жилого здания, покрывается ржавчиной.

Фактическую безопасность подобных зданий не сможет оценить даже профессионал в этой области. Специалисты утверждают, что проблема имеет системный характер. В настоящее время в Российской Федерации нет ни одного завода, который производит специальное оборудование по горячему покрытию цинком металлических поверхностей. Но, поскольку потребность в этой технологической операции существует, российские предприятия вынуждены приобретать аналогичное оборудование за рубежом. И здесь возникает новая проблема, заключающаяся в том, что закупается старое, изношенное оборудование по высоким ценам и с ненужными дополнительными функциями. Учитывая, что отечественных квалифицированных кадров в этой сфере практически нет, то технологический процесс, соответственно, нарушается. Бывают прецеденты, когда металлические конструкции покрываются ржавчиной, будучи оцинкованными, едва доехав до места строительства. Но, нельзя сказать, что этой проблемой в России совсем не занимаются. Существуют отечественные разработки и технологии российских ученых в области антикоррозионного покрытия, которые в состоянии обеспечить защиту металлоконструкций от ржавчины на длительный срок. Кроме того, это оборудование более эффективно по производительности и гораздо меньшей цены. Например, очень востребована новая уникальная технология отечественных ученых по нанесению алюминия на стальные поверхности (стальной прокат). По мнению специалистов, эта технология является инновационным прорывом в области антикоррозийного покрытия. Дело в том, что нанесение алюминия намного эффективней оцинкованного покрытия, причем существенно (в 5-10 раз). Такой металл при высоких температурных режимах более устойчив, чем тот же цинк. Преимущество алюминиевого покрытия заключается еще и в том, что он не разрушает свои внутренние структурные связи в так называемых агрессивных средах, причем при температуре, достигающей 900 °С. Достоинство этого металла по сравнению со своими конкурентами также в его весе и расходных нормах нанесения вещества на его поверхность. Но

экспертное сообщество в этой области считает, что решить проблему продвижения и внедрения отечественных технологий и разработок в промышленное производство без участия государства невозможно. И начинать этот процесс, по их мнению, необходимо с формирования новой законодательной базы, позволяющей развивать инновационные разработки в области антикоррозионного покрытия и стимулировать промышленность к их внедрению [52].

### ***Оценка затрат.***

Экономический и экологический ущерб, наносимый нашей планете процессами коррозии металлических конструкций, изделий и оборудования с трудом поддается оценке. Например, только в Соединенных Штатах Америки ежегодные потери от коррозии, по оценкам экспертов, превышают 300 миллиардов долларов, что примерно эквивалентно 6% национального дохода всей страны.

Оценки затрат, связанных с коррозией (по данным зарубежных источников) и её последствиями показывают, что, в среднем по странам мира, общие годовые расходы на борьбу с последствиями коррозии составляют 1,5 – 4,0% ВВП.

В Российской Федерации ежегодные потери металлов из-за их коррозии достигают 12% общей массы имеющегося в стране металлофонда, что соответствует необратимой утрате более 10% ежегодно производимого металла. Этот показатель в 2018 году составил в нашей стране примерно 10 млн. тонн стали (при годовом выпуске более 70 млн. тонн), что в денежном эквиваленте превышает почти 4 млрд. долларов.

Как видно из этих цифр, практически каждая седьмая тонна стали, выплавляемой в нашей стране, предназначена не для нового строительства, а для ликвидации последствий коррозии. В настоящее время общий металлофонд Российской Федерации составляет более 1,6 млрд тонн. Его примерное распределение по отраслям промышленности РФ представлено в Таблице 1.

**Примерное распределение металлофонда Российской Федерации  
по отраслям (млн. т)**

Общий объем металлофонда РФ	1600
Промышленность	750
Транспорт	400
Сельское хозяйство	150
Прочие конструкции	300

При этом не менее 40-50% машин и сооружений работает в агрессивных средах, еще 30% — в средах слабоагрессивных, и только около 10% не подвергаются особо активному воздействию среды, в которой происходит их эксплуатация, что, впрочем, не означает отсутствия на них коррозионного воздействия.

Наибольшие потери от коррозии несут топливно - энергетический комплекс (ТЭК), сельское хозяйство, химия и нефтехимия. Так, потери металла от коррозии достигают: в ТЭК - 30%, в химии и нефтехимии - 20%, в сельском хозяйстве - 15%, в металлообработке - 5%.

Помимо прямых потерь, связанных с коррозией и её губительными последствиями для оборудования, конструкций и материалов, существуют еще большие косвенные потери. К ним относятся расходы, прямо обусловленные существенной потерей мощности пораженного коррозией технологического оборудования и производственных цепочек в целом, вынужденными простоями оборудования из-за аварий и проведения необходимых ремонтных и профилактических мероприятий, а также расходы на ликвидацию последствий аварий, часто достигающие уровня небольших экологических катастроф.

Как правило, металлические детали механизмов и конструкций, дефектность которых вследствие коррозионных процессов делает их непригодными для проведения ремонтно-восстановительных работ,

отправляют на переплавку. В этом случае общие потери будут включать безвозвратные потери металла, уничтоженного коррозией (перешедшего в состояние продукта коррозии), стоимость изготовления новых аналогичных металлических изделий и различные косвенные потери. По некоторым статистическим данным указанные безвозвратные потери составляют 8-12% от первоначальной массы металла, что соответствует приведенным выше цифрам ежегодной утраты металлофонда [53].

Для более точного учета размеров ущерба, наносимого коррозией, нужно также иметь в виду, что стоимость изготовления новых металлических конструкций обычно превосходит стоимость самого металла, а стоимость демонтажа поврежденных металлоконструкций и последующих работ по монтажу новых часто сопоставимы со стоимостью этих конструкций, особенно при проведении работ в условиях действующего производства.

Также значительны и косвенные потери, к которым относятся расходы, связанные с отказами в работе оборудования, имеющего металлические детали и элементы, с аварийными простоями и ремонтами, а также с существенным ухудшением функциональных характеристик металлоконструкций и технических систем в целом.

Необходимо отметить, что потери от коррозии в экономике год от года только нарастают, чему способствует постоянное интенсивное развитие наиболее металлоемких отраслей современной промышленности, например, энергетики (тепловой и атомной), транспорта (в особенности - трубопроводного), металлургии, нефтяной, химической и нефтехимической промышленности, а также общее ужесточение условий эксплуатации металлоконструкций как в промышленности, так и в городском хозяйстве.

Все это указывает на исключительную важность проблемы коррозии металлов и требует самого серьезного внимания к своевременному проведению мероприятий по защите металлоконструкций и оборудования от коррозии.

В наше время популярными технологиями защиты покрытий от коррозии являются: оцинковка, гуммирование, плазменное напыление. Особенности данных методов представлены в Приложении 1.

По таблице особенностей методов можно сделать вывод о том, что метод плазменного напыления защитных покрытий превосходит другие методы по ряду преимуществ, а также по долговечности. Также хотелось бы отметить, что методом плазменного напыления можно наносить различные составы, в том числе металлические стекла на основе алюминия.

Металлические стекла на основе алюминия, как покрытие, содержат в себе массу положительных функций. Высказана гипотеза о возможном объединении коррозионной стойкости (переходный металл - кобальт) и высоких механических характеристик (переходный металл - никель). Использование этих композиций в сплавах с редкоземельными металлами позволит получить универсальные покрытия с качественными заданными свойствами.

#### **4.3 Рекомендации по методике получения и исследования сплавов на основе алюминия**

Необходимо отметить сложность металлических стекол на основе алюминия как объекта экспериментального исследования. Трудности при проведении опытов в первую очередь возникают из-за высокой окисляемости алюминия. Поэтому при различных условиях проведения измерений можно получить различные значения и даже разный характер хода температурных зависимостей кинематической вязкости и электросопротивления.

В последние годы большинство исследователей перед проведением измерений рекомендуют проводить переплав металла в динамическом вакууме ниже 1 Па при температуре 950 – 1100 °С, в ходе которого оксид



$\text{Al}_2\text{O}_3$  переходит в летучий субокисел  $\text{AlO}$  и удаляется из расплава. Эти рекомендации были применены и в наших исследованиях. Например, при использовании одного и того же метода измерения кинематической вязкости, расхождение значений свойств может быть обусловлено различной чистотой образцов, что было показано в работе [54, 55].

Далее приведены рекомендации по получению и исследованию структурно-чувствительных свойств (плотность, электросопротивление) металлических стекол на основе алюминия.

В нашем исследовании были использованы готовые образцы композиций  $\text{Al-Ni-Co-PЗМ}$  в виде слитков. Для измерения теплофизических свойств этих сплавов в кристаллическом и жидком состояниях в широком интервале температур использовались тигли из  $\text{BeO}$  различного диаметра.

Одной из методических особенностей измерения плотности и электросопротивления является получение образцов цилиндрической формы с отсутствием пор и микротрещин.

В начале наших опытов с целью получения образцов цилиндрической формы нами были мелко нарезаны навески сплавов и помещены в тигель. Однако даже при нагреве выше  $1100^\circ\text{C}$ , образовать цилиндр не удавалось (рис. 16).

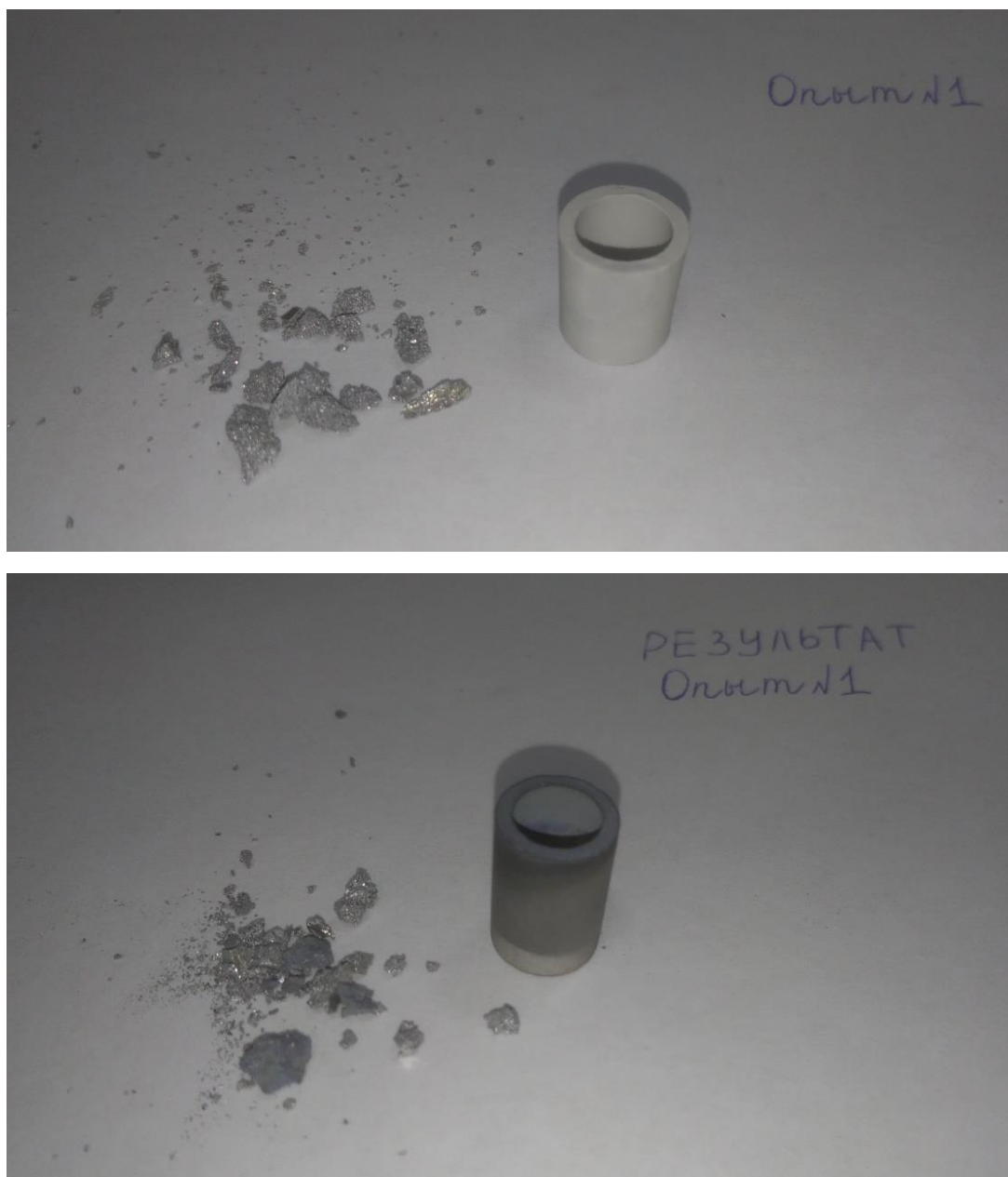


Рис. 16. Результат переплавки навесок сплава Al-Ni-Co-Sm.

По видимому, это связано с большой суммарной площадью каждой навески, на которой формируется оксидная пленка, препятствующая переплаву отдельных элементов.

После ряда неудачных шихтовок нами был использован иной подход. С помощью бормашины с алмазным напылением шпинделя нами были выточены цилиндры равные по объему эталонному из монокристалла молибдена (рис. 17).

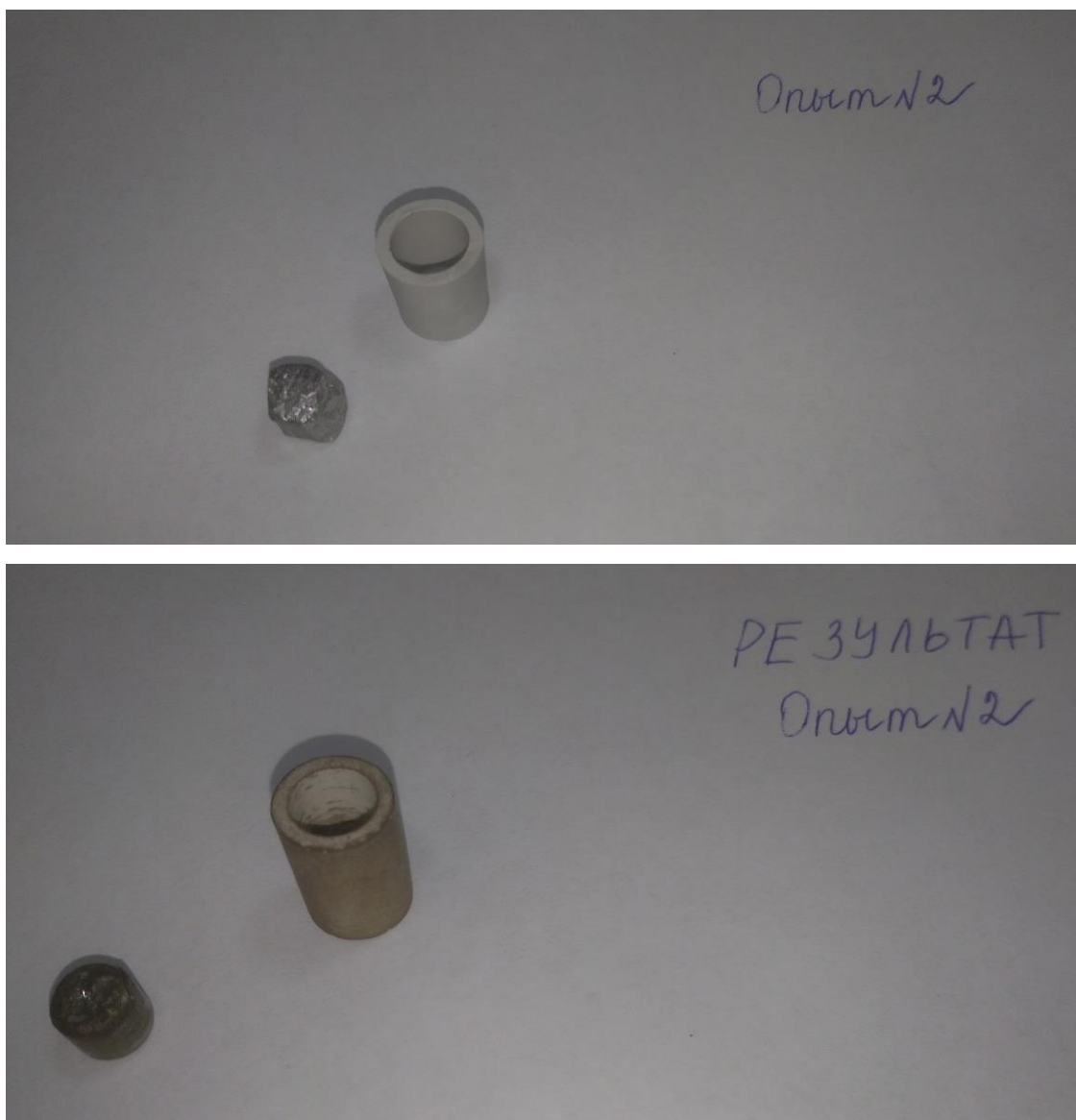


Рис. 17. Результат переплавки сплава Al-Ni-Co-Sm, выточенного бормашиной.

После выточки цилиндрический образец помещался в тигель и плотно прилегал к боковым стенкам и нижнему торцу. Первичные опыты в вакууме и гелии показали, что подобный подход позволяет получать хорошо воспроизводимые результаты, а образец в результате нагрева выше точки ликвидуса приобретает форму тигля таким образом, что расстояние между боковыми стенками и образцом вовсе отсутствует и можно принять внутренний диаметр тигля равным диаметру образца.

При исследовании плотности сплавов Al-Ni-Co-PЗМ применялся иной подход.

Вследствие большого объема цилиндрических тиглей, по сравнению с электросопротивлением, переплав образцов осуществлялся непосредственно из навесок различной формы. Кроме того, наличие погружаемой термопары, которая выступает в роли перемешивающего устройства, удавалось добиться равномерного переплавления навесок и формовки цилиндрического образца.

Помимо этого, переплав образцов осуществлялся в различных условиях. Изначально были предприняты попытки придать образцу форму тигля в вакууме порядка  $10^{-1}$  Па. Однако дальнейшие опыты показали, что использование инертной атмосферы (высокочистого гелия) также может влиять на процесс сплавления.

Нами было установлено, что для наилучшего результата в получении цилиндрических образцов, необходимо нагревать образец до температуры ликвидус в атмосфере высокочистого гелия, после чего вакуумировать измерительную камеру до остаточного давления порядка  $10^{-1}$  Па для удаления оксидной пленки с поверхности образца и в режиме охлаждения, кристаллизовать его в вакууме. Дальнейшие измерения свойств (плотности, электросопротивления) могут проводиться либо в вакууме, либо в инертной атмосфере.

Таким образом, нами были сформулированы методические особенности по получению и измерению теплофизических свойств сплавов Al-Ni-Co-PЗМ.

## Заключение

Подводя итог выполненной работе, мы можем заключить, что задачи исследования, поставленные во введении, выполнены полностью. Основные результаты и выводы заключаются в следующем:

1. Осуществлен обзор литературы о способах получения металлических стекол и их стеклообразующей способности;
2. Изучены особенности методов измерения теплофизических свойств металлических расплавов (плотности и электросопротивления);
3. Измерена плотность и электросопротивление сплавов композиций  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{PЗМ}_6$  и  $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{PЗМ}_6$  ( $\text{PЗМ} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) и проведен анализ полученных результатов.
4. Проведена оценка практического использования металлических стекол на основе алюминия и сравнительный анализ методов защиты металлических покрытий;
5. Сформулированы рекомендации по методике получения и исследования сплавов на основе алюминия.

Таким образом, цель, поставленная в начале исследовательской работы, полностью достигнута.

## Список литературы

1. Inoue, A., Ohtera, K., Tsai, A.P., Masumoto, T. Aluminum-based Amorphous Alloys With Tensile Strength Above 980 MPa (100kg/mm<sup>2</sup>) // Jpn.J.Appl.Phys. 1988. V.27. L479–L482.
2. Li, C.L., Wang, P., Sun, S.Q., Voisey, K.T., McCartney, D.G. Corrosion Behaviour of Al<sub>86.0</sub>Co<sub>7.6</sub>Ce<sub>6.4</sub> Glass Forming Alloy With Different Microstructures // App. Surf. Sci. 2016. V.384. P. 116-124.
3. Klement, W., Willens, R.H., Duwez, P. Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. [Текст] / W. Klement // Nature. 1960. №187. p. 869–870.
4. Duwez, P. Metallic glasses—Historical background.[Текст] / P. Duwez // Glassy Metals. 1981. №1. p. 19–23.
5. Jones, H., Suryanarayana, C. Rapid quenching from the melt. [Текст] /H. Jones // J. Mater. Sci. 1973. № 72.(8). p.705–753.
6. Suryanarayana, C. Rapidly Quenched Metals—A Bibliography 19801973–79.
7. Masumoto, T., Maddin, R. The mechanical properties of palladium–20 at.% silicon alloy quenched from the liquid state. [Текст] / T. Masumoto // Acta Metall. 1972. №19. p. 725–741.
8. Maddin, R., Masumoto, T. The deformation of amorphous palladium–20 at.% silicon.[Текст] / R. Maddin // Mater. Sci. Eng. 1972. №9. p. 153–162.
9. Pampillo, C.A. Review: Flow and fracture in amorphous alloys // J. Mater. Sci. 1975. №10 p.1194–1227.
10. Davis, L.A. Strength, ductility and toughness // Metallic Glasses, eds. 1978. p. 190–223.
11. Li, J.C.M. Mechanical properties of amorphous metals and alloys // Ultra-Rapid Quenching of Liquid Alloys 1982. №20. p. 325–389.

12. Kimura, H., Masumoto, T. Strength, ductility and toughness—A study in model mechanics // *Amorphous Metallic Alloys*. 1983. p. 187–230.
13. Uporov, S.A., Bykov, V.A., Yagodin, D.A. Thermophysical properties of the Al<sub>83</sub>Co<sub>10</sub>Ce<sub>7</sub> glass-forming alloy in crystalline and liquid states // *J. Alloy. Comp.* 2014. №589. P. 420-424.
14. Minghao, G., Weiyan, L., Baijun, Y., Suode, Z., Jianqiang, W. High corrosion and wear resistance of Al-based amorphous metallic coating synthesized by HVAF spraying // *J. Alloy. Comp.* 2018. №735. P.1363-1373.
15. Филонов, М. Р., Аникин, Ю. А, Левин, Ю. Б. Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки. - М.: «МИСиС», 2006.- 328с.
16. Nussbaum, G., Ast, D.G. Preparation of amorphous composite materials // *Journal of materials science*. 1987. №22 (1). P.23-26.
17. Conner, R.D., Dandliker, R.B., Johnson, W.L. Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced Zr 41.25 Ti 13.75 Cu 12.5 Ni 10 Be 22.5 metallic glass matrix composites // *Acta Materialia*.- 1998.- V.46.- Issue 17.- P. 6089-6102.
18. He, G., Eckert, J., Löser, W. Stability, phase transformation and deformation behavior of Ti-base metallic glass and composites // *Acta materialia*.- 2003.- V.5.-Issue 16.- P. 1621-1631.
19. Арсентьев, П.П., Коледов, Л.А. Металлические расплавы и их свойства. М. Металлургия, 1976 г.
20. Арцыбашев, В. А. Гамма-метод измерения плотности. – М.: Атомиздат, 1965. 203 с.
20. Бабичев, А.П., Бабушкина, Н.А., Браткова, А.М. и др. Физические величины. // Справочник. Под. ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат. 1991. 256 с.
21. Багласова, Е.С., Русанов, Б.А. Фундаментальные исследования как способ развития инженерного мышления студентов // *Формирование инженерного мышления в процессе обучения / Урал.гос.пед.ун-т*; 2015. 284 с.

22. Баландин, Г.Ф. Формирование кристаллического строения отливок. – М.: Машиностроение, 1973. 287 с.
23. Баум, Б.А. Металлические жидкости – проблемы и гипотезы. М.: наука, 1979, 120 с.
24. Болотникова, Н.А. Расчёт контактной плотности и сдвига Найта в жидких металлах методом псевдопотенциала.: дисс... канд. физ.-мат. наук, Челябинск, 1998 г.
25. Попель, П.С., Коновалов, В.А., Поротов, А.В. К вопросу о точности абсолютных измерений плотности гамма-методом // Гамма-метод в металлургическом эксперименте. Новосибирск. 1981. с. 55-64.
26. Ватолин, Н.А., Пастухов, Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1977. 189 с.
27. Русанов, Б.А., Багласова, Е.С., Попель, П.С., Сидоров, В.Е., Сабирзянов, А.А. Гамма-плотномер для исследования высокотемпературных металлических расплавов // ТВТ. 2018. №56 (3). с.455–460.
28. Косилов, В.С., Попель, П.С., Коновалов, В.А. Методика абсолютных измерений плотности расплавов по ослаблению гамма-излучения // Гамма-метод в металлургическом эксперименте. Новосибирск, 1981. с.32-38.
29. Станкус, С.В., Хайрулин, Р.А., Мозговой, А.Г., Рошупкин, В.В., Покрасин, М.А. Плотность жидкого сплава Pb-Bi эвтектического состава при температурах до 700 К // ТВТ. 2004. №42 (6). с.982-985.
30. Ниженко, В.И. Плотность жидких металлов и ее температурная зависимость: методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. – Киев: Наукова думка. – 1977. – С. 125–163.
31. Iida, T., Monta, Z.I., Takrochi, S. Viscosity measurements of pure liquid metals by the capillary method // J. Jap. Inst. Metals. 1975. №39 (11) p. 1169-1175.



32. Макеев, В.В., Демина, Е.Л., Попель, П.С., Архангельский, Е.Л. Исследование плотности металлов методом проникающего гамма-излучения в интервале температур 290-2100 К // *ТВТ*. 1989. №27 (5). с. 889-895.
33. Rusanov, B., Sidorov, V., Svec Sr., P., Svec, P., Janickovic, D., Moroz, A., Son, L., Ushakova, O. Electric properties and crystallization behavior of Al-TM-REM amorphous alloys // *J. Alloy. Comp.* 2019. №787. p.448-451.
34. Курочкин, А. Р., Попель, П. С., Ягодин, Д. А., Борисенко, А. В., Охупкин, А. В. Плотность сплавов медь-алюминий при температурах до 1400°C по результатам измерений гамма-методом // *ТВТ*, 51:2 (2013), с. 224–232.
35. Зиновьев, В.Е. Справочник теплофизические свойства металлов при высоких температурах / *Металлургия*, 1989, с.381.
36. Yao, A., Yang, H., Wang, J.-Q., Xu, W., Huo, J., Li, R.-W., Qiu, H., Chen, M. Flexible supercapacitor electrodes fabricated by dealloying nanocrystallized Al-Ni-Co-Y-Cu metallic glasses // *J. Alloy. Comp.* 2019. №772. p.164-172.
37. Li, H.F., Zheng, Y.F. Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications // *Acta Biomater.* 2016. №36. 1e20.
38. Liu, L., Qiu, C.L., Chen, Q., Chan, K.C., Zhang, S.M. Deformation behavior, corrosion resistance, and cytotoxicity of Ni-free Zr-based bulk metallic glasses // *J. Biomed. Mater. Res.* 2008. 86A. 160e169.
39. Qiu, C.L., Chen, Q., Liu, L., Chan, K.C., Zhou, J.X., Chen, P.P., Zhang, S.M. A novel Nifree Zr-based bulk metallic glass with enhanced plasticity and good biocompatibility // *Scr. Mater.* 2006. №55. 605e608.
40. Suryanarayana C. Bulk metallic glasses / A. Inoue [Текст] // Taylor & Francis Group.
41. Постановление Правительства Российской Федерации «О внесении изменений в государственную программу Российской Федерации "Развитие атомного энергопромышленного комплекса"» от 17 марта 2018 г. № 298-8;

42. Royset, J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys // International Materials Reviews. №50(1). p.19–44.
43. Allen, D.R., Foley, J.C., Perepezko, J.H. Nanocrystal development during primary crystallization of amorphous alloys // Acta Materialia. 1998. №46(2). p.431–440.
44. Arutyunyan, N.A., Zaitsev, A.I., Dunaev, S.F., Kalmykov, K.B., Plokhikh, A.I., Fedotova, N.L. Dependence of the mechanical characteristics of fast-quenched amorphous Zr–Cu–Al alloys on their composition // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2016. №90(6). p.1256–1260.
45. Канунникова, О.М., Гончаров, О.Ю., Ладьянов, В.И. Оценка структурного состояния тонких поверхностных слоев аморфных сплавов // ХФМ, 2015. №17(1). с. 97–104.
46. Knyazev, Yu.V., Kuz'min, Yu.I., Kuchin, A.G. Optical properties of RNi<sub>5</sub> intermetallic compounds (R = Y, La, Ce) // Optics and Spectroscopy. 2007. №102. p.408-412.
47. Меньшикова, С.Г., Ладьянов, В.И. Влияние температуры и времени изотермической выдержки на вязкость и процессы кристаллизации расплавов Al–Y вблизи эвтектического состава // Известия РАН. Серия физическая. 2007. №74 (8). с.1226-1228.
48. Gloriant, T., Greer, A.L. Al-based nanocrystalline composites by rapid solidification of Al–Ni–Sm alloys // Nanostruct.Mater. 1998. №10. p.389–396.
49. Triveco Rios, C., Suricach, S., Bary, M.D., Bolfarini, C., Botta, W.J., Kiminami, C.S. Glass forming ability of the Al–Ce–Ni system // J.Non-Cryst.Solids 2008. №354. p.4874–4877.
50. Ouyang, Y., Zhang, J., Chen, H., Liao, S., Zhong, X. Crystallization study of amorphous Al<sub>82</sub>Fe<sub>5</sub>Ni<sub>5</sub>Ce<sub>8</sub> alloy // J.Alloy.Comp. 2008. №454. p.359–363.
51. Talleart, N.R., Huang, R., Aburada, T., Horton, D.J., Scully, J.R. Effect of thermally induced relaxation on passivity and corrosion of an amorphous Al–Co–Ce alloy // Corr.Sci. 2012. №59. p.238–248.

52. Li, C.L., Murray, J.W., Voisey, K.T., Clare, A.T., McCartney D.G. Amorphous layer formation in  $\text{Al}_{86.0}\text{Co}_{7.6}\text{Ce}_{6.4}$  glass-forming alloy by large-area electron beam irradiation [Текст] // App.Surf.Sci. 2013. №280. p.431– 438.

53. Электронный ресурс «Центр сертификации и лицензирования Единый стандарт». Режим доступа: URL <https://1cert.ru/stati/korroziya-odna-iz-osnovnykh-problem-pri-ekspluatatsii-metallicheskih-konstruktsiy>

54. Электронный ресурс «ASM Group». Режим доступа: URL <http://www.asm-group.org/articles/problema-korrozii.html>

55. Замятин, В.М. Разработка путей повышения качества отливок и слитков алюминиевых сплавов на основе результатов исследования свойств их расплавов [Текст]: дис... д-ра техн. наук / Замятин В.М. - Свердловск, 1990. – 429 с.

Название метода	Преимущества	Недостатки	Долговечность	Стоимость
Оцинкование	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Высокая коррозионная стойкость</li> <li>-Способность самовосстановления на поврежденных участках</li> <li>-Высокие механические свойства</li> <li>-Равномерность покрытия</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Низкие адгезионные свойства</li> <li>- Хрупкость покрытия</li> <li>- Образование ядовитых и вредных для окружающей среды отходов, которые необходимо подвергать тщательной очистке</li> <li>- Уменьшение коррозионной стойкости с течением времени</li> </ul>	От 2 до 5 лет	<p>Компания«УралЦинкСталь» Цена: от 1800 р./м<sup>2</sup></p> <p>Компания «ЭЦМ» Цена: от 3000р./м<sup>2</sup></p>
Гуммирование	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Высокая коррозионная стойкость</li> <li>- Высокая химическая стойкость</li> <li>- Устойчивость к истиранию</li> <li>- Устойчивость к резким перепадам температур</li> <li>- Высокая эластичность</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Неустойчивость к низким температурам</li> <li>-Большая усадка</li> <li>-Некоторые составы неустойчивы к окислителям, минеральным маслам и органическим растворителям</li> </ul>	Более 10 лет	<p>ПАО АС «Регион» Цена: от 5000 - 20000р./м<sup>2</sup></p> <p>ПАО «Полимер-Сервис» Цена: от 8000-20000р./м<sup>2</sup></p>
Плазменное напыление	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Высокая коррозионная стойкость</li> <li>- Высокая химическая стойкость</li> <li>- Устойчивость к резким перепадам температур</li> <li>-Высокие механические свойства</li> <li>-Простота нанесения</li> <li>-Универсальность по распыляемому материалу</li> <li>- Высокая адгезионная и когезионная прочность покрытия</li> <li>-Антифрикционные покрытия</li> <li>-Уплотнительные</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Наличие пористости и других видов несплошностей</li> <li>-Техническая сложность в изготовлении напыляемых порошков</li> <li>-Высокий уровень шума при открытом ведении процесса</li> </ul>	Более 20 лет	<p>АО «ПлакАрт» Цена: от 5000р/м<sup>2</sup></p> <p>ООО «Трек - Проф» Цена: от 4500р/м<sup>2</sup></p>